目　录

绪　论

超导是低温物理学重要的研究领域，为了认识超导在物理学中的地位，在本书起始我们先对低温物理学做一简要介绍．

低温物理学是研究在低温条件下物质的物理性质、粒子之间相互作用及运动规律的学科．它主要包括实现低温的物理途径和研究低温物性两方面内容．

一、实现低温的途径

低温液体、稀释致冷、绝热去磁是实验室获取低温的三个主要方法．

沸点比室温低很多的低温液体是低温技术中的主要冷源．常用的低温液体是液氮(77.3 K)和液氦(^{4}He:4.2 K,^{3}He:3.2 K)，一般实验室中很少使用液氢(20.4K)、液氧(90.2 K)和液氖(27.1 K)．假如再通过抽气机对实验杜瓦瓶减压，可以进一步降低瓶中液池的温度，压强越低温度也越低，这种对低温液体减压蒸发的方法获得的最低温度可达1K 左右．

稀释致冷是一种能得到 mK($1\text{mK}=10^{-3}$ K) 温度的致冷方法．^{3}He－^{4}He 混合液在极低温下(<0.87 K)有相分离现象．混合液分离成的两相，按 ^{3}He 浓度的高低分别称为浓相和稀相．由于 ^{3}He 比 ^{4}He 原子轻(^{3}He 原子量：3.0160,^{4}He 原子量：4.0026)所以浓相浮在稀相上面．^{3}He 原子从浓相经过相界面进入稀相，类似气体蒸发会吸热致冷，使混合室温度降低．^{3}He 的饱和蒸气不断用抽机从蒸馏室抽走，^{3}He 气体经过冷凝重新回到浓相中去使致冷程序得以循环进行．这种稀释致冷机目前能达到的最低温度是 2 mK．

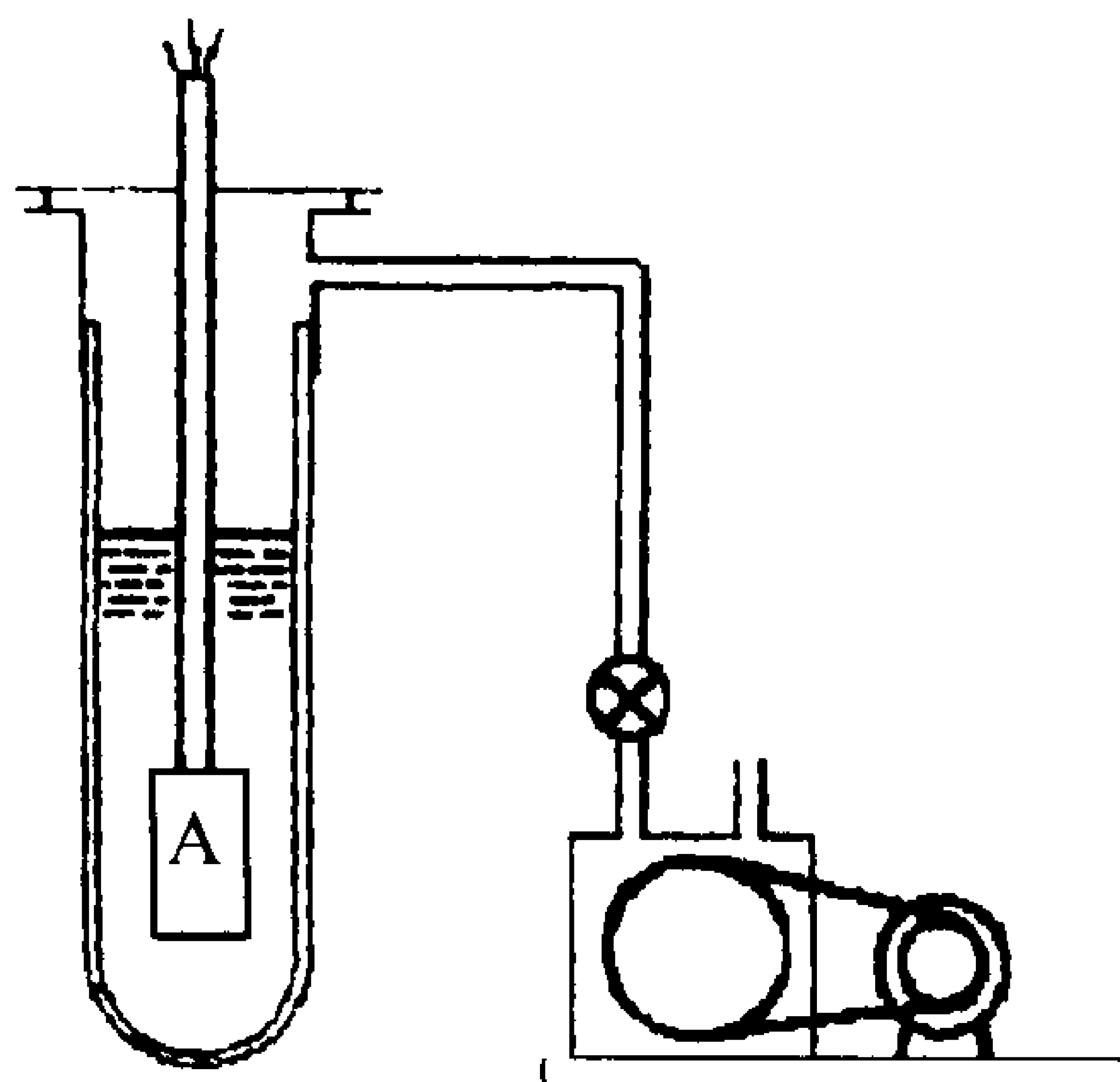


图 0-3　减压降温恒温器

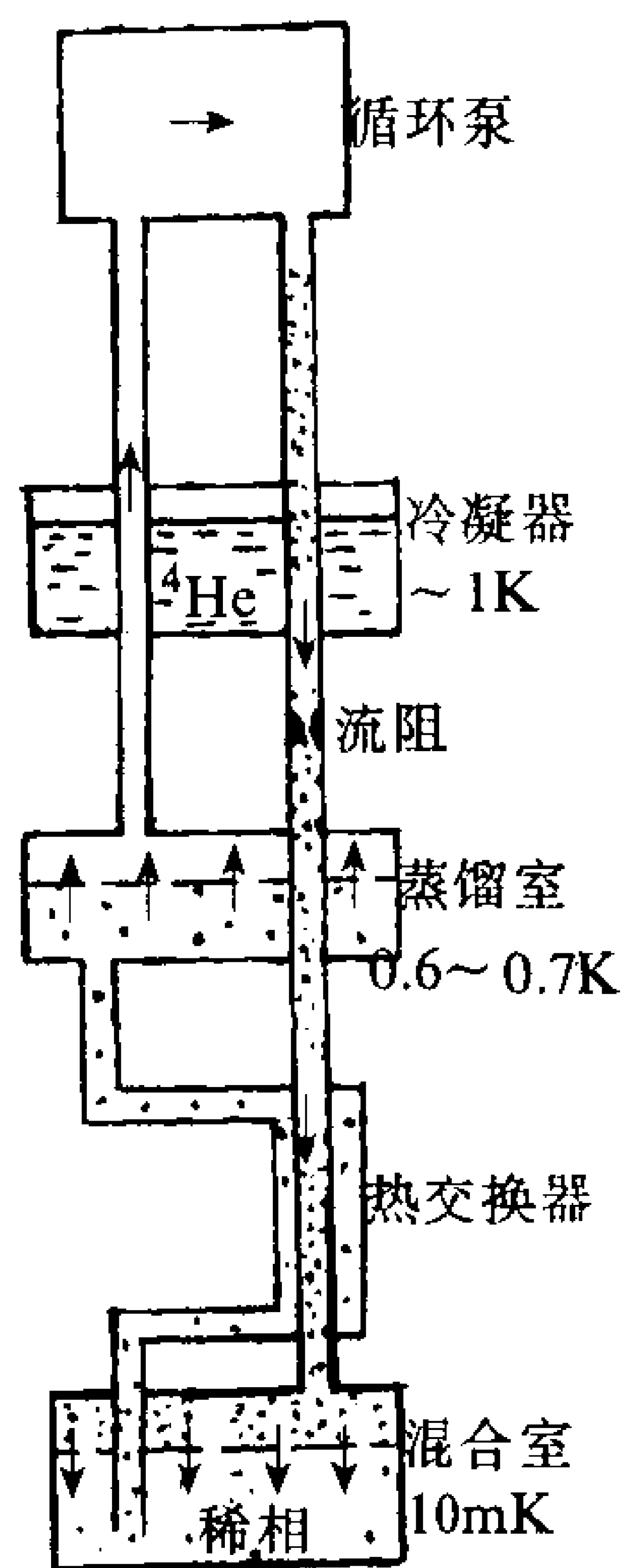


图 0-4　稀释致冷机

磁致冷方法是将顺磁盐等温磁化再绝热去磁获取低温. 在1965年稀释致冷机发展起来之前,这种磁致冷方法一直是达到mK温区唯一可行的方法,至今仍在使用. 最常用的顺磁盐为CMN即硝酸铈镁[分子式: $2Ce(NO_3)_2 \cdot 3Mg(NO_3) \cdot 2H_2O$].

除上述三种方法之外,还有核绝热去磁等方法,可达50 nK低温($1\ nK = 10^{-9}\ K$),这是目前能获得的最低温度. 其他致冷方法这里就不再一一介绍了.

二、低温物性的研究

各种物质的物理性质在低温下会发生很大的变化,例如热容、热导、热膨胀、电性、磁性、力学性质等. 由于温度极低,粒子无规则运动极大地减弱了,通常室温下被掩盖的现象,在低温下便会显露出来. 超导现象就是由于物质大量粒子处于能量的最低

态，致使量子力学效应直接在宏观世界表现出来，所以称超导为宏观量子效应.

超导物理是一门正在迅速发展着的学科，作为一门带头学科，它不仅带动着凝聚态物理学各学科的发展，而且强烈地冲击着整个物理学. 本书系统地介绍超导宏观量子现象的基础知识、基本概念、理论及其应用，概括地介绍了高温超导热潮以来直至目前为止的最新进展、研究热点和重大的挑战性问题. 在阐述中力求做到观点高，物理思路清晰，在保持严谨缜密的同时，选取最易理解的数学推导，深入浅出、难易适度. 21 世纪的超导工业将有一个较大规模的世界市场. 为了迎接新技术革命的到来，超导知识的普及迫在眉睫. 本书以丰富翔实的资料有说服力地展现了超导科学历史的演进和美好的应用前景.

第一章　超导的基本特性

§1-1　零　电　阻

1908年，荷兰物理学家昂内斯首次成功地把称为"永久气体"的氦液化，因而获得4.2 K的低温源，为超导发现准备了条件．三年后即1911年，在测试纯金属电阻率的低温特性时，他又发现，汞的直流电阻在4.2 K时突然消失，多次精密测量表明，汞柱两端压降为零，昂尼斯确认这时汞进入了一种以零电阻为特征的新物态，并定名为"超导态"．

通常把电阻突然变为零的温度称为超导转变温度，或临界温度，用 T_c 表示．实验表明，超导体发生从正常态到超导态相变时，电阻消失是在一定温度间隔中完成的(图1-1)，在此温度段中，用三个转变温度标志 $R-T$ 的变化．

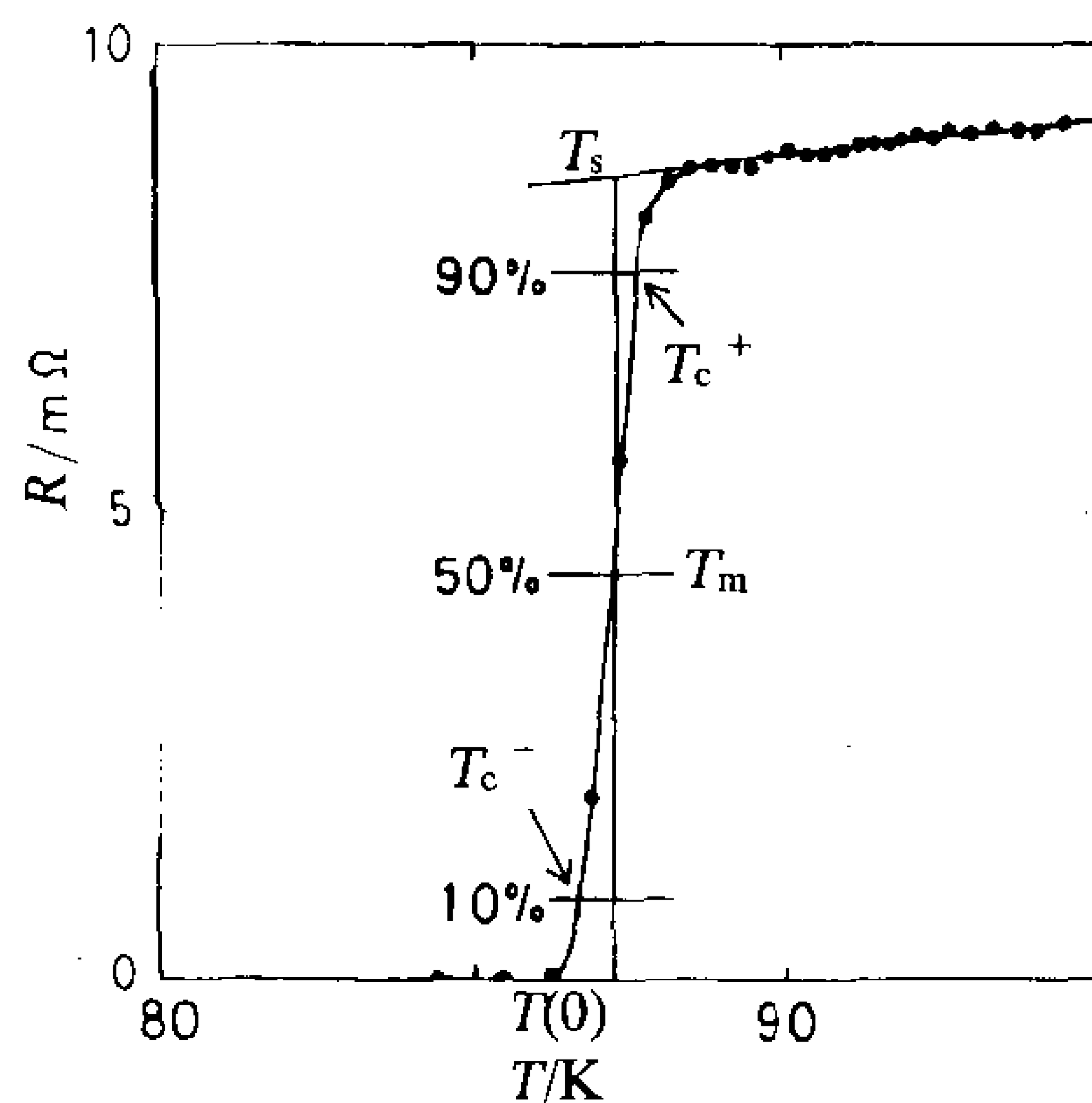


图1-1　$R-T$ 曲线

起始转变温度 T_s(on set point) 为 $R-T$ 曲线开始偏离线性的转折点的温度.

中点温度 T_m (mid point) 为电阻下降到正常态电阻 R_n 的一半时所对应的温度.

零电阻温度 $T(R=0)$ 为电阻降到零时的温度.

超导转变宽度 ΔT 定义为 R_n下降到90%和10%之间的温度间隔 $\Delta T=T_c^+-T_c^-$. 超导转变宽度与超导材料的纯度及均匀性有关.

以往的测试中,一般将中点温度 T_m 定为 T_c.

四引线电阻测量方法是实验室普遍采用的测量超导材料 T_c 的方法(图 1-2(a)).为了使温度计所测温度与样品温度一致,需将温度计及样品固定在恒温紫铜块上,并保持良好的热接触.样品的两根电流引线与恒流源相连.两根电压引线与数字电压表或 $X-Y$ 记录仪相连,用来检测样品的电压.由 $R=V/I$, 直接对应出样品电阻随温度变化的 $R-T$ 曲线.

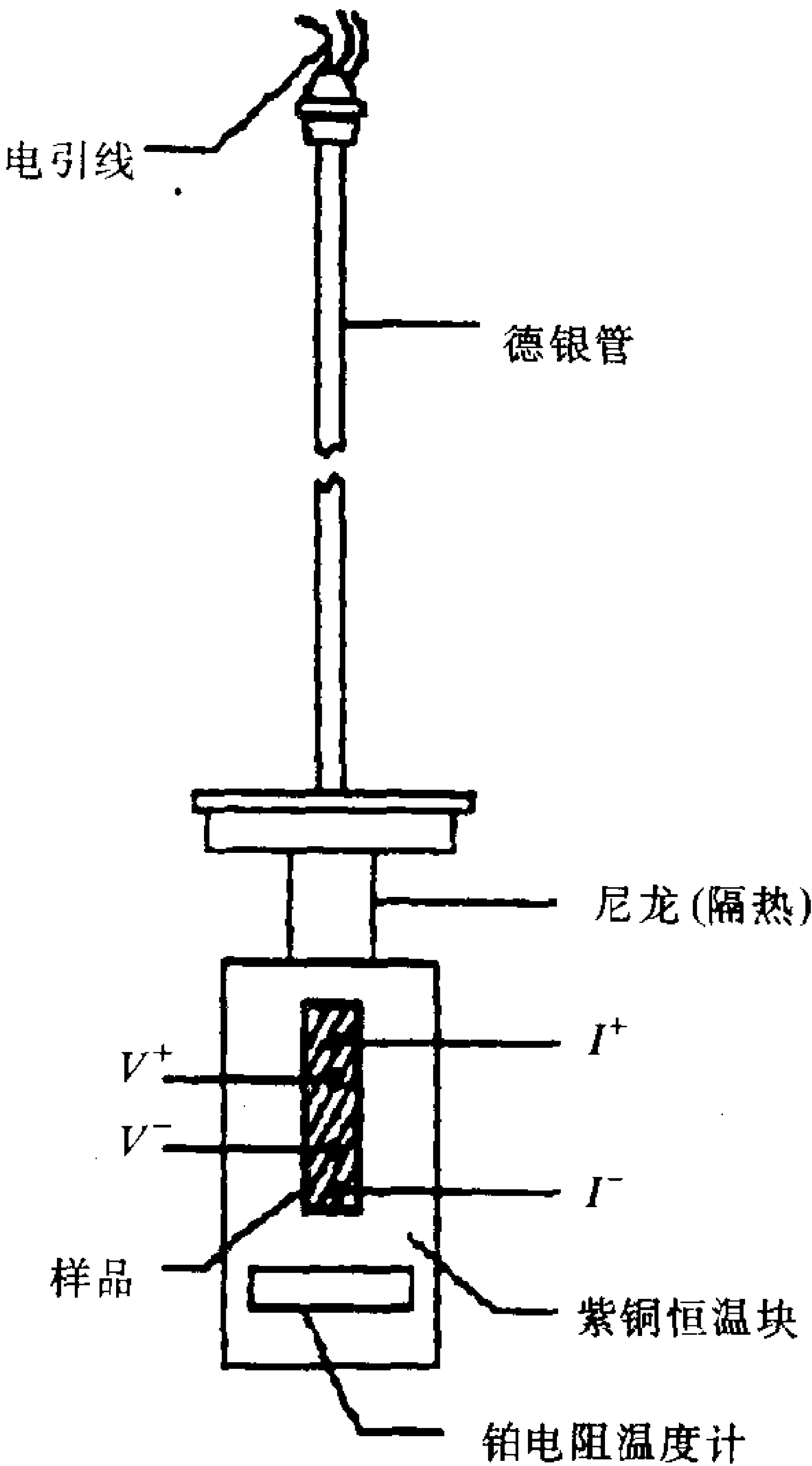


图 1-2(a) T_c 测试探头示意图

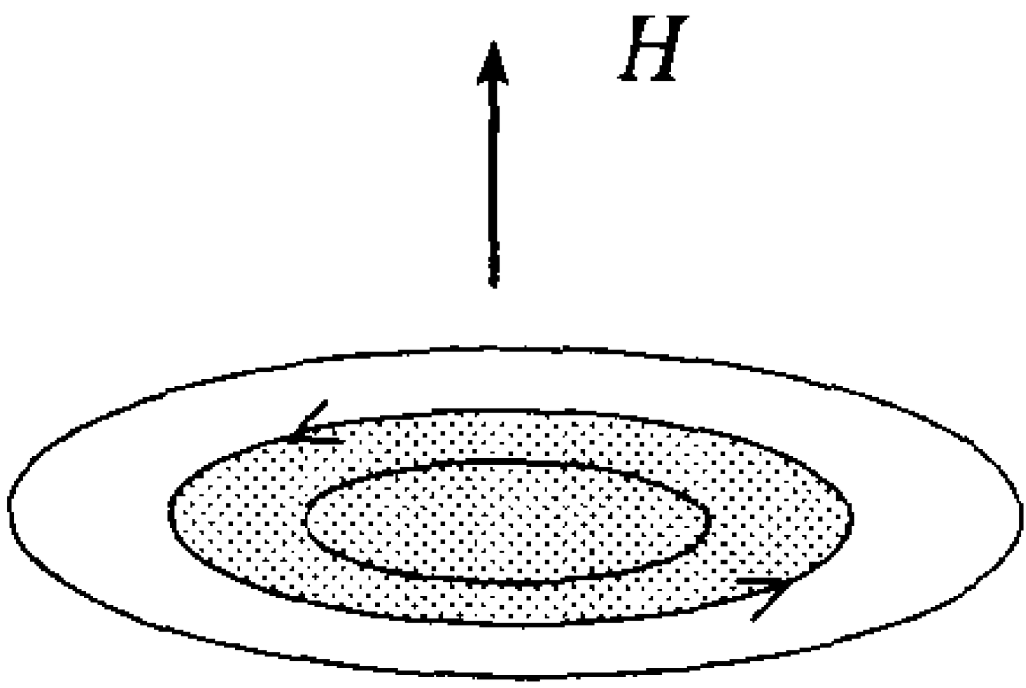


图 1-2(b) 持续电流法

四引线法测电阻率精度仅为 $10^{-13}-10^{-15}\,\Omega\cdot\mathrm{m}$,与铜的低温电阻率 $10^{-11}\,\Omega\cdot\mathrm{m}$ 相比,人们自然会产生疑问,是否仍存在测量不出的更小电阻呢? $10^{-13}-10^{-15}\,\Omega\cdot\mathrm{m}$ 的精度显然是不够的.

更精确的测定方法是持续电流法. 将金属环置于磁场中,降低温度使样品发生超导转变,然后撤去磁场,这时环内产生感生电流(图 1-2(b)),如果以 L 表示环的自感,R 表示其电阻,则有

$$L\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}+IR=0$$

$$I(t)=I(0)\mathrm{e}^{-Rt/L}$$

$$R=\ln\left[\frac{I(0)}{I(t)}\right]\frac{L}{t}$$

如果电阻存在,感生电流会指数锐减,电阻越小,电流衰减越慢. 1957 年有人曾使超导电流维持两年半之久,而无明显变化. 由上式可估计出电阻率 ρ 的上限为 $10^{-23}\,\Omega\cdot\mathrm{m}$. 目前能检测出的最小值为 $10^{-27}\,\Omega\cdot\mathrm{m}$,据此认为超导态金属电阻为零显然是合理的.

§1-2 迈斯纳效应

迈斯纳效应又叫完全抗磁性. 1933 年迈斯纳发现,超导体一旦进入超导态,体内的磁通量将全部被排出体外,磁感应强度恒等于零. 这种现象称为迈斯纳效应.

自 1911 年超导电现象发现到 1933 年,二十多年间,人们一直把超导体单纯看成理想导体,即除电阻为零之外,其他一切性质都和普通金属相同. 迈斯纳效应展示了超导体与理想导体完全不同的磁性质,使人们对超导体有了全新的认识.

所谓理想导体，即它的电导率 $\sigma=\infty$，由欧姆定律 $\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$ 得知，理想导体内部电场强度 $\boldsymbol{E}$ 必然处处为零，否则电流密度 $\boldsymbol{j}$ 将趋于无穷大，而与 $\boldsymbol{j}$ 恒定有限的实验事实不符．此外超导体作为电磁系统，应遵守麦克斯韦方程：

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$$

因为 $\boldsymbol{E}=0$，所以 $\dfrac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}=0$.

这说明超导体内，$\boldsymbol{B}$ 应由初始条件（或实验过程）决定，原来体内有多大磁通就维持多大磁通不变．因此，$\boldsymbol{B}\equiv\boldsymbol{B}_0$，这是由理想导电性推出的结论．$\boldsymbol{B}_0$ 表示某一确定的初始值．

但实验结果不同，参看图 1-3：

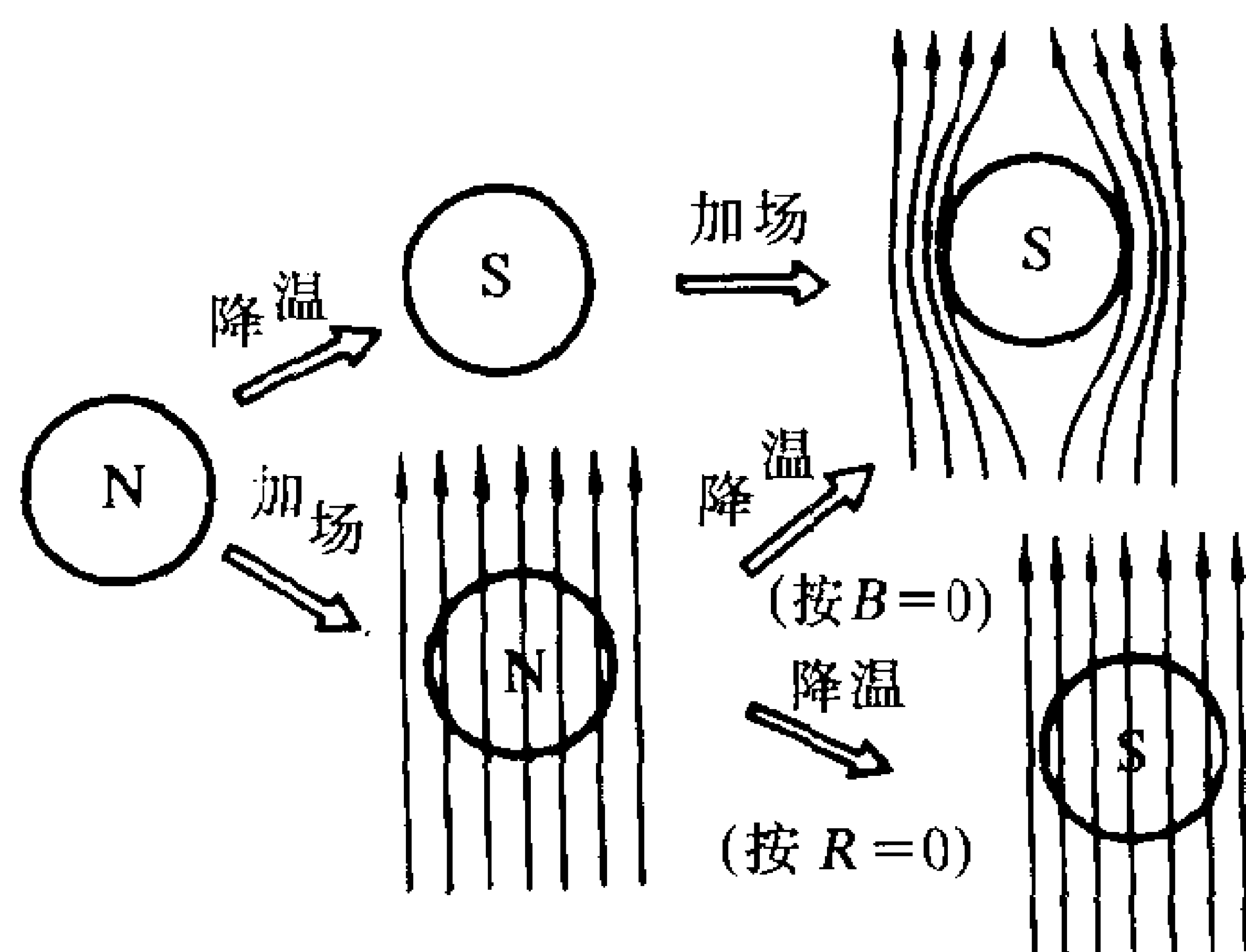


图 1-3　迈斯纳效应与理想导体情况比较

迈斯纳实验表明，不论是先降温后加磁场，还是先加磁场后降温，只要进入超导态（图中用符号 S 表示，N 表示正常态），超导体就把全部磁通排出体外，与初始条件无关，也与过程无关．即超导体内部 $\boldsymbol{B}$ 不仅恒定不变，而且恒定为零。$\boldsymbol{B}\equiv 0$，这是迈斯纳效应的实验结论．

理想导电性只能说明超导体内磁通冻结不变，迈斯纳效应则表明不变的磁通只能等于零．

根据超导态 $\boldsymbol{B}=0$,由电磁学公式

$$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})$$

得

$$\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$$

又因为

$$\boldsymbol{M}=\chi\boldsymbol{H},\quad \boldsymbol{B}=\mu\boldsymbol{H},$$

得出磁化率 $\chi=-1$;磁导率 $\mu=0$.

这就是为什么称迈斯纳效应为完全抗磁性的原因.

单纯从 $\boldsymbol{B}=0$ 出发,并不能得出 $R=0$,即不能说明零电阻的存在,单纯理想导电性也不能解释迈斯纳效应. 这说明把超导体单纯看成理想导体或完全抗磁体都是片面的.

我们的结论是:电性质 $R=0$(或 $\boldsymbol{E}=0$),磁性质 $\boldsymbol{B}=0$ 是超导体两个最基本的特性,这两个性质既彼此独立又紧密相关. 关于这一点,在后面伦敦方程一节我们还要作进一步说明.

观察迈斯纳效应可采用图 1-4 的实验装置.

在长圆柱体样品的表面绕一探测线圈. 当样品处在正常态时,沿轴向施加一磁场,这时冲击电流计正向偏转角 α,α 的大小与进入样品的磁通量成正比. 然后缓慢降温,当温度 $T<T_c$ 时,由于磁通立刻被样品排出,冲击电流计反向偏转角度 $-\alpha$,以后,只要维持 $T<T_c$,无论再撤去或恢复外磁场,冲击电流计都不再发生偏转,这证明进入超导态后,超导体内部磁感应强度总是零.

观察迈斯纳效应最直观的实验是磁悬浮(图 1-5).

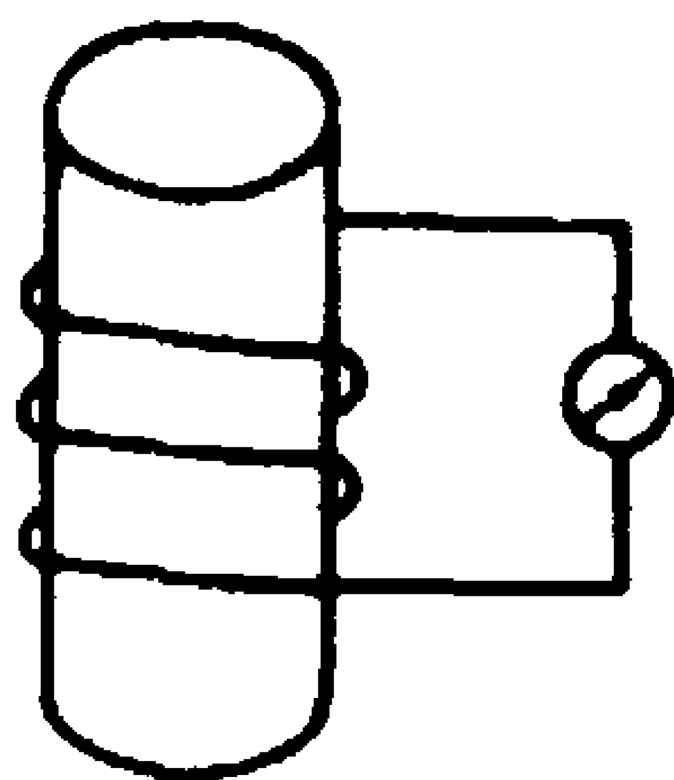


图 1-4　观察迈斯纳效应装置的原理图

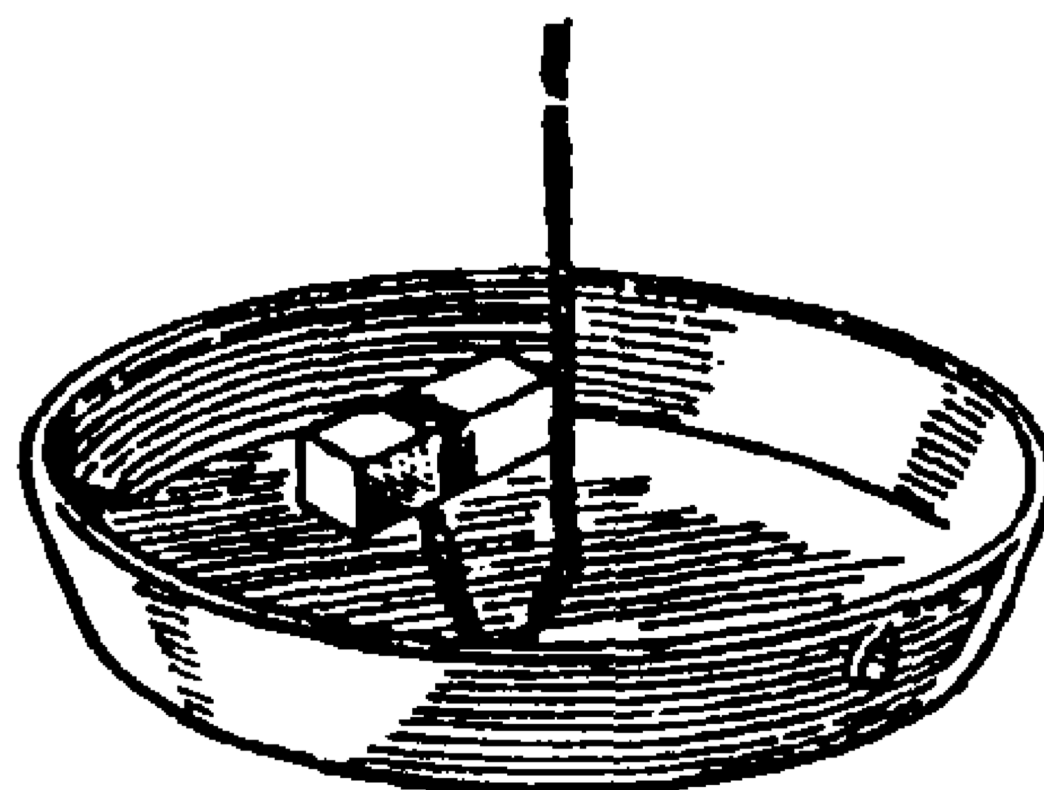


图 1-5　磁悬浮实验

如图，在锡盘上放置一条永久磁铁，当温度低于锡的转变温度时，小磁铁会离开锡盘飘然升起，升至一定距离后，便悬空不动了，这是由于磁铁的磁力线不能穿过超导体．在锡盘感应出持续电流的磁场，与磁铁之间产生了排斥力，磁体越远离锡盘，斥力越小，当斥力减弱到与磁铁的重力相平衡时，就悬浮不动了．

人类将磁悬浮技术应用于制造无摩擦轴承、超导罗盘、磁悬浮列车和超导重力仪等．

§1-3　临界磁场 H_c 和临界电流 I_c

1. 临界磁场

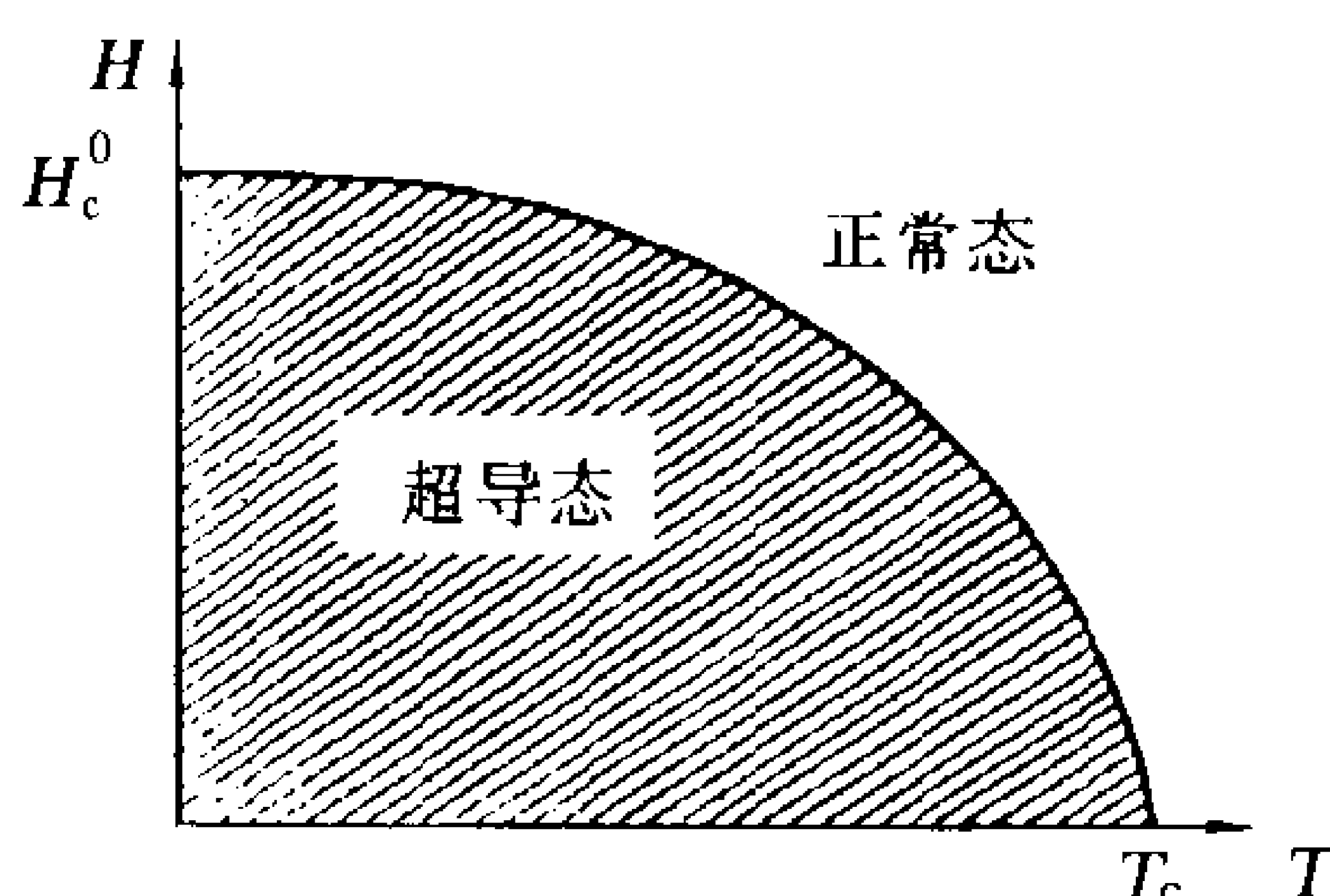


图 1-6　临界磁场与温度的关系

逐渐增大磁场到某一特定值后，超导体会从超导态转变成为正常态，我们把破坏超导电性所需的最小磁场称为临界磁场，记为 H_c.

实验表明，临界磁场是温度的函数，$H_c(T)$ 随温度 T 升高而下降，可用经验公式表示：

$$H_c(T)=H_c(0)\left(1-\frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

其中 $H_c(0)$ 是 $T=0\,\mathrm{K}$ 时的超导体的临界磁场．$H_c(T)-T$ 曲线(图 1-6)把 $H-T$ 平面划分为超导态和正常态两个区域，沿线各

点为超导态一正常态转变的相变点，所以图 1-6 又称为超导体的相图.

某些超导元素的临界磁场值参见表 1-1.

B-H 曲线或 M-H 曲线叫作磁化曲线，由于完全抗磁性，对超导材料有

	B	M	μ	χ
正常态	$\mu_0 H$	0	μ_0	0
超导态	0	$-H$	0	-1

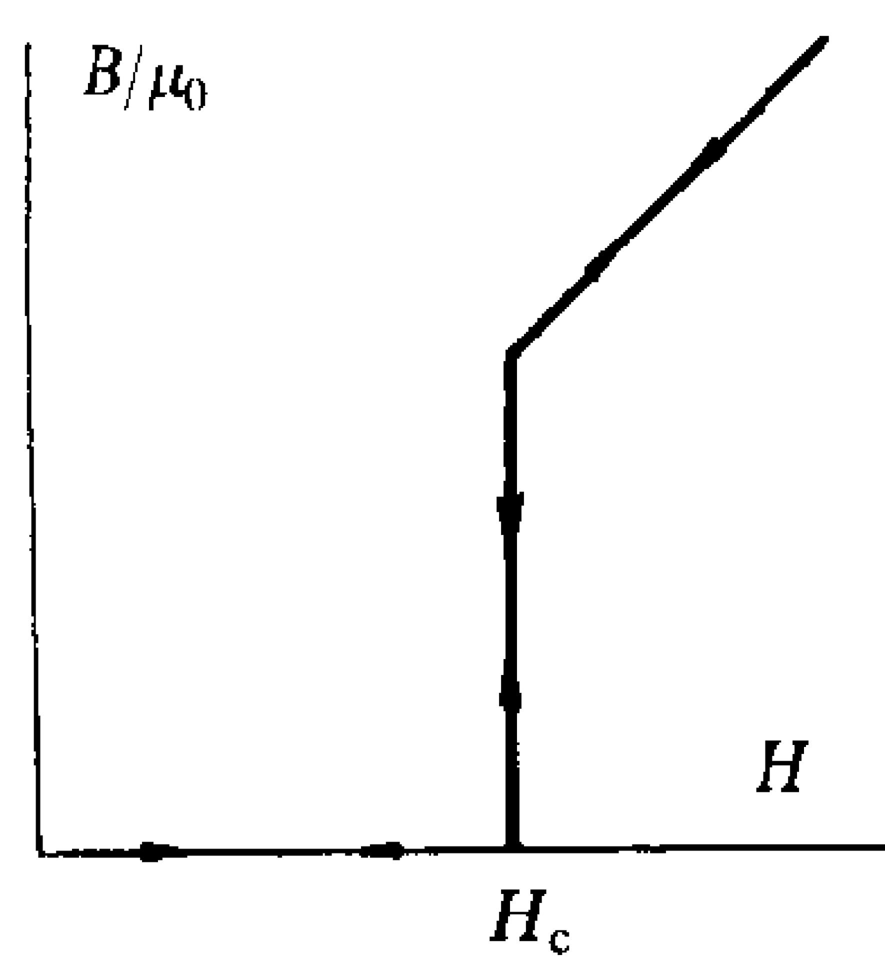


图 1-7　$B-H$ 曲线

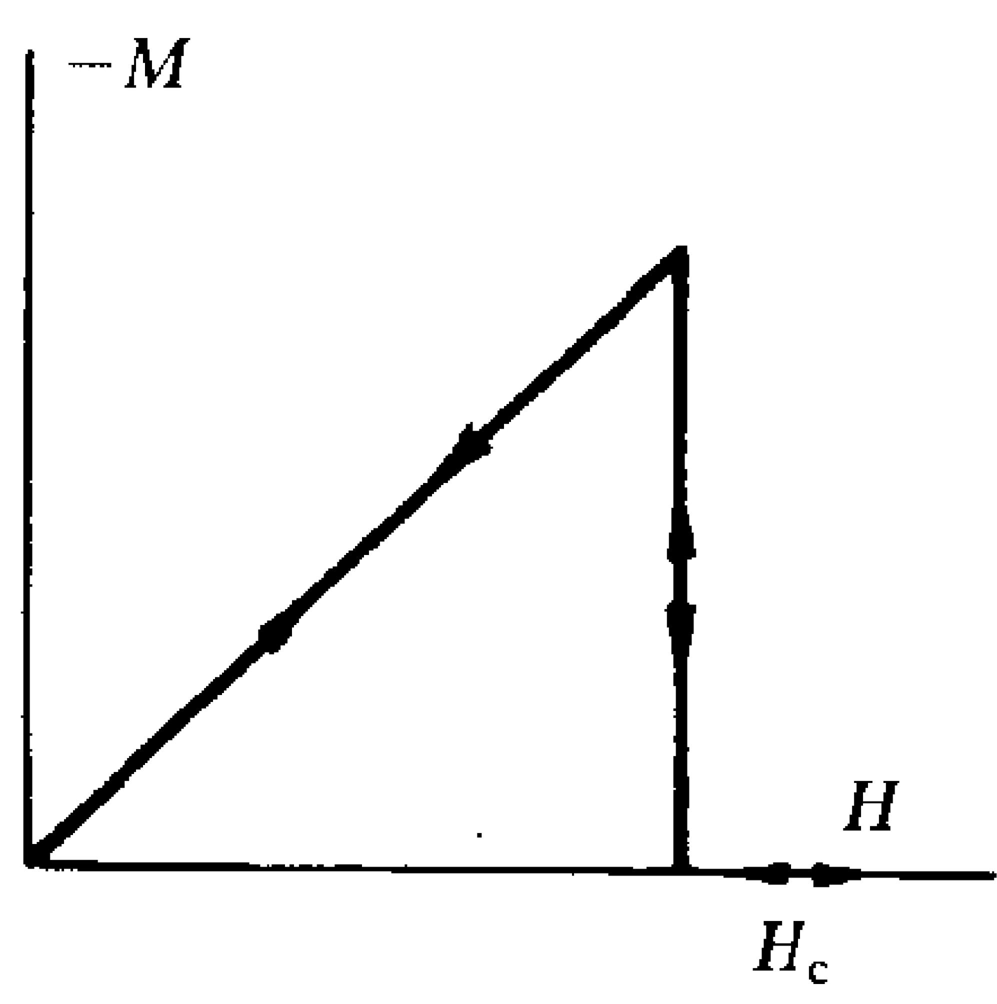


图 1-8　$M-H$ 曲线

在 H_c 以下超导态的磁化性质可按 $B=0$ 或 $M=-H$ 描出，在 H_c 以上为正常态，可按 $B=\mu_0 H$ 或 $M=0$ 描出.

表 1-1　某些元素的临界温度和临界磁场

金属	T_c /K	H_c /10^{-4} T	金属	T_c /K	H_c /10^{-4} T
Ti	0.49	100	Al	1.180	100
V	5.3	1020	Ga	1.091	51
Nb	9.26	1980	In	3.4035	293
La	5.98	198	Tl	2.39	171
Mo	0.92	98	Sn	3.722	305
W	0.012	1	Pb	7.193	803
Zn	0.844	53	U	0.68	–
Hg	4.135	410	Zr	0.73	47

临界磁场 H_c 的测量主要有电阻法和磁化强度法.

电阻法是通过四端引线法测量电阻率同外场的相关性以确定 H_c. 将细长的样品置于磁场中,保持样品恒温于某一温度 T,然后逐渐增加磁场,当样品两端出现超导破坏的电压信号时,所加的磁场就是 H_c.

磁化强度法是利用迈斯纳效应测磁化强度 M 与外场 H 的关系曲线(图 1-8)定出 H_c.

2. 临界电流

同样,超导体无阻载流的能力也是有限的. 当通过超导体中的电流达到某一特定值时,超导体又重新会出现电阻,发生超导态到正常态的相变,电流的这一特定值称为临界电流 I_c.

实验测 I_c 一般从 $V-I$ 曲线来定(图 1-9),由于 $V-I$ 曲线超导转变部分比较宽,失超电流 $I_c(q)$ 较难确定. 目前,常采用电场判据 $I_c(V)$,即当每厘米样品长度上出现电压为 1 μV 时所输运的电流. 临界电流密度 J_c 是用 I_c 除以样品的截面积,单位为 A/cm^2 或 A/m^2.

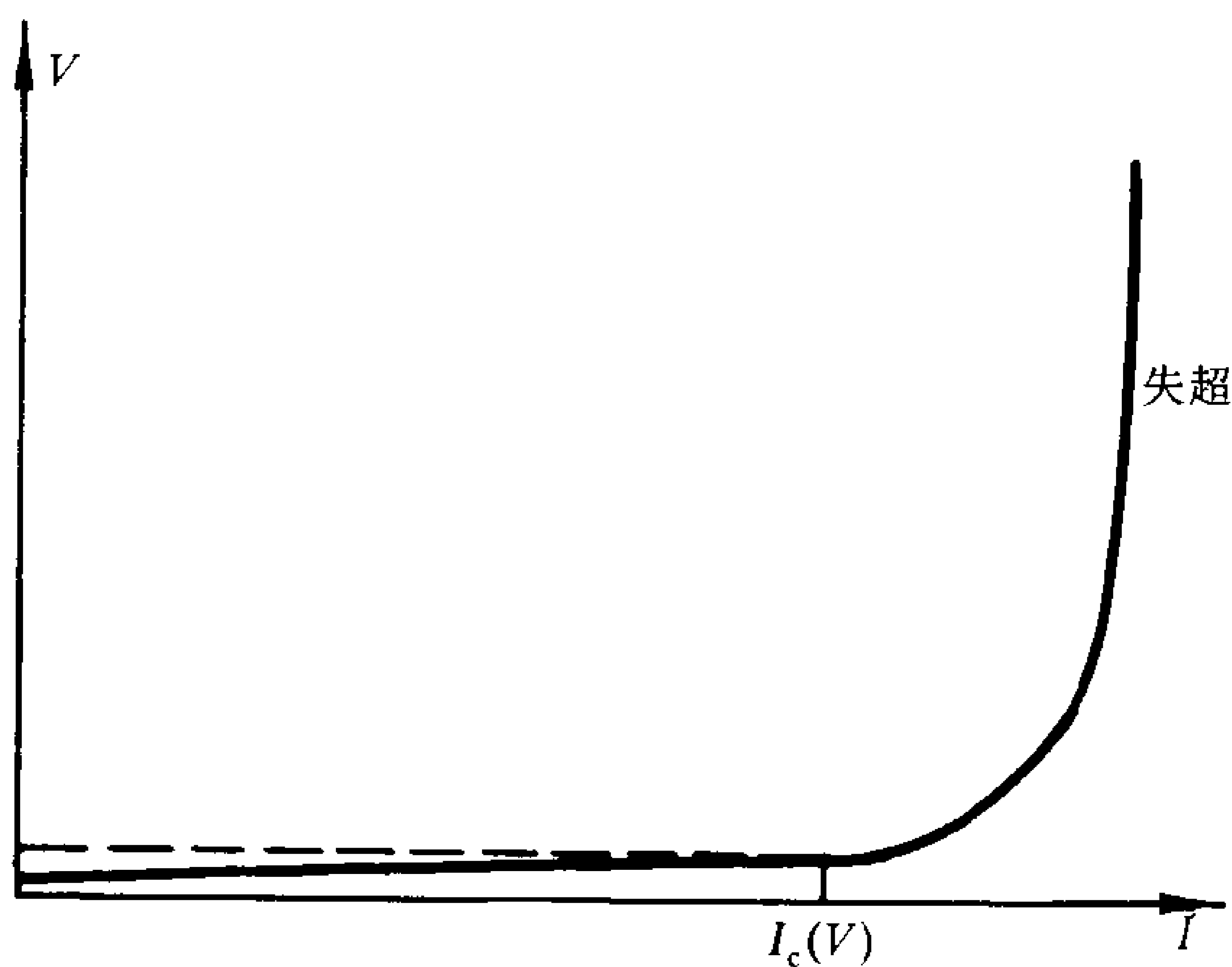


图 1-9 确定临界电流的判据

最初发现的元素超导体临界电流、临界磁场都十分低，直到半个世纪后，发现了高 J_c、高 H_c 的第二类超导体以后，超导体的应用才打开了局面．1961 年首次用 Nb_3Sn($T_c=18$ K) 绕制成功第一个强磁场超导体，可产生 7 T的强磁场．

临界磁场 H_c、临界电流 I_c 与临界温度 T_c 是描述超导材料的三个特征参量．这三个参量之间的关系实际是很复杂的，图 1-10 是三个参量关系的示意图．

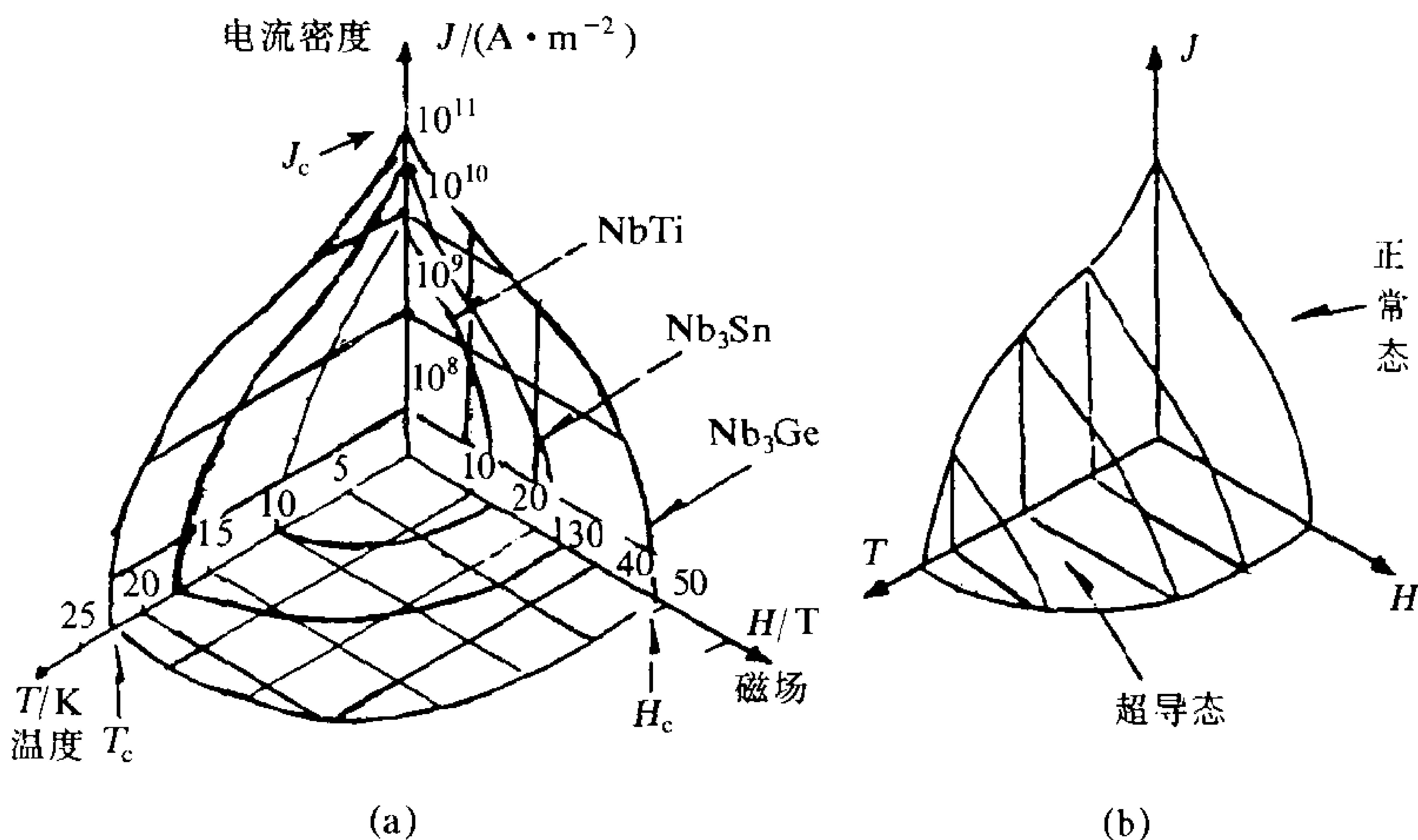


图 1-10　T-H-J 临界面

§1-4　同位素效应

1950 年美国科学家 E.M. 麦克斯韦和 C.A. 雷诺兹分别独立发现汞的几种同位素临界温度各不相同，T_c 与原子质量的平方根成反比：

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha} \qquad (\alpha = 1/2)$$

表 1-2　汞同位素的临界温度

汞原子量 M	198	199.7	200.6	200.7	202.4	203.4
T_c / K	4.177	4.161	4.156	4.150	4.143	4.126

同位素原子量越小，T_c 越高，后来发现其它超导元素也有类似的现象，这称为同位素效应.

同位素效应在超导史上的作用是不能低估的，它为探明超导转变的微观机制提供了一条很重要的线索.

我们知道金属是由晶格粒子(原子实)与共有化的电子组成，在它们之间概括讲有三大类相互作用：

晶格-电子相互作用，电子-电子相互作用，晶格-晶格相互作用.

究竟是哪一种相互作用促使金属发生超导转变呢？从同位素效应可以看出反映电子超导转变难易的物理量 T_c，受着原子质量的影响，而原子质量 M 的不同无疑会使晶格运动性质不同，这暗示晶格-电子相互作用必定在超导转变中起关键作用. 当 $M \rightarrow \infty$ 时，晶格粒子不可能运动，由公式得出 $T_c \rightarrow 0$，即没有晶格振动，就没有超导电性. 所以同位素效应明确告诉我们，电-声子作用是超导电性的根源.

事实上，在同位素效应发现之前，德国物理学家弗罗里希已提出电子-晶格相互作用是产生超导的根本原因. 他指出导电性良好的碱金属和贵金属都无超导电性，是由于它们的电-声子作用弱，而常温下导电性不好的材料(Hg, Pb, Zn 等)在低温下都可以成为超导体，这是因为电-声子相互作用强. 同位素效应是微观理论第一次成功地预言了超导效应，对电-声子作用的深入探索产生了著名的 BCS 理论.

§1-5 各种超导体材料简介

超导电性并不是稀有现象，到目前发现的超导元素有 28 种，合金 900 多种，超导体总数已超过 5000 种．大部分金属元素能发生超导，但贵金属 Cu、Ag、Au，碱金属 Li、Na、K，铁磁金属 Fe、Co、Ni，在现能达到的最低温度下仍无超导．

在目前，真正得到实际应用的超导材料是称为第二类超导体的那一类材料．第二类超导体主要是超导合金及化合物，也包括几种纯金属（铌 Nb、钒 V、锝 Tc）．从 30 年代起，人们开始了对超导合金的研究，例如，1930 年莱顿实验室的德・哈斯 (W. J. de Haas) 等人测得铅铋合金的临界磁场高达 2 T①．广泛使用并已有商品出售的铌钛合金，T_c 约 10K，铌钛合金延展性好，便于绕制线圈加工成型．

化合物超导体中有一类叫 A15 的超导体，它们大部分具有较高的 T_c、H_c 值．A15 结构是具有立方对称的 β 钨晶格结构，化学式为 A_3B，其中 A 是过渡金属，每个原胞包含 2 个 B 原子和 6 个 A 原子．A、B 原子排列的有序程度愈高，T_c 也愈高，因此强辐照可大大降低 T_c 值．Nb_3Sn(T_c:18.3 K) 和 V_3Ga(T_c:15.4 K) 是目前已有实际应用的重要超导材料，1986 年以前 T_c 值最高的 Nb_3Ge(23.3 K) 也是 A15 结构．在 A15 超导体中还发现了一系列奇怪的"反常"现象（例如，同位素效应值几乎为零等），已引起了广泛的研究和关注．

切弗勒尔相 (chevrel) 是一类化学式为 MMo_6X_8 的化合物超导体，1971 年首先由切弗勒尔等合成．其中 M 为金属元素，如 Pb、Sn、Cu、Ag、Zn、Mg 或稀土元素，Mo 是金属元素钼，X 为 S、Se

① 10^{-4} 特斯拉 =1 高斯，即 10^{-4} T = 1Gs.

或Te. 这类化合物的上临界磁场 H_{c_2} 在已知材料中最高，如 $PbMo_6S_8$ (T_c:14.7 K) . H_{c_2} 高达 60 T，因此具有很高的实用价值和理论研究价值。

重费米子超导体是 1979 年联邦德国科学家斯特格利希(Steglish)在 $CeCu_2Si_2$ 中发现的. 因为这类超导体低温下有较大的电子比热系数 γ，由此算出电子有效质量非常高，高达自由电子质量的 $10^2 \sim 10^3$ 倍，故得名重费米子. 一般把 γ 大于 450 mJ/mol · K^2 的化合物超导体称为重费米子超导体. 它们在比热及磁性质方面也不同于其他超导体. 所有的重费米子超导体的 T_c 都很低，而上临界场 H_{c_2} 还很高. 对于重费米子超导电性的微观机制目前尚不清楚. 1985 年 Temple 大学的研究组报告他们发现的 $CePb_3$ 也属于重费米子系统，电子对比热的贡献大约比普通金属大 1000 倍，并且在 $T=0.2$ K、外磁场增加到 14 T时，样品的电阻消失，这可能是一种奇异的磁致超导现象.

有机超导体是具有更复杂分子结构的新一类超导体. 1980 年法国科学家热罗姆(D.Jerome)等人发现了第一个有机超导体 $(TMTSF)_2PF_6$，T_c 为 0.9 K. 此后又陆续发现了几种，1990 年美国阿贡国家实验室报道了两种新有机超导体，第一种是 χ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$，在大气压[①]下，T_c 为 11.6 K，第二种是 χ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ 在 0.3 kbar[②] 压力下 T_c 为 12.8 K. 目前，根据组成分子的结构单元不同，将有机超导体分成两类：第一类的有机阳离子结构单元是 TMTSF，即四甲基四硒富瓦烯类，化学组成可写成 $(TMTSF)_2X$，其中 X 为 PF_6、AsF_6、ClO_4、ReO_4 等酸根负离子. 第二类也是一种有机盐，结构单元是 BEDT-TTF，即二四硫富瓦烯，简化写成 ET. 第一个 ET 类有机超导体是 1983 年

---

① 1.01325×10^5 Pa = 1 大气压(atm).

② 10^5 Pa = 1 bar.

IBM 研究中心发现的 $(ET)_2ReO_4$，T_c 为 2.5 K. 1988 年日本东京大学又合成了前述两种 T_c 超过 10 K 的新 ET 盐. 有机超导体具有许多特殊性质. 例如电导的异常频率关系，电子密度低及低维特性等已引起物理界和化学界科学家的关注. 有机超导体是有重大研究意义的新领域，尽管处于初级阶段，发展速度还是相当快的.

1986 年，在金属氧化物陶瓷中发现了高临界温度超导体，T_c 甚至突破 100 K，使超导研究进入液氮温区，超导技术的应用因而有了更诱人的前景. 这一类超导体一般是由金属氧化物烧结而成，目前发现的主要有五个系列，见表 1-3.

表 1-3　金属氧化物超导体

金属氧化物	T_c/K	H_c/T
LaSrCuO	38	40
YBaCuO	92	>100
BiSrCaCuO	110	>120
TlBaCaCuO	125	>130
HgBaCaCuO	133.5	>108

对这一类超导体的物性，科学家已作了较为详尽的研究，但还没有完全成功的理论能解释氧化物高温超导电性. 近十年来，众多理论方案各自能说明一部分实验事实和基本性质，但各自又都面临不同的困难. 高 T_c 超导理论已成为当今凝聚态物理的热点，大体讲是兵分两路，一路以传统 BCS 理论为出发点，展现费米液体基本图象. 另一路则以安德森为先驱代表，强调局域化电子间强关联效应，描绘出完全不同的非费米液体图象. 为了能用统一的理论对强关联的正常态及相变后的超导态作出合理解释，一种代表混合液体(两种电子系统)模型的折衷方案也在发展.

表 1-4　超导态 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的性质(由磁性与比热容测量，据 BCS 理论)

转变温度	$T_c = 90\,K$
能隙	$\Delta = 1.76 k_B T_c = 0.013\,eV$
比热跳跃	$\Delta c = 1.43 \gamma T_c$
相干长度	$\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta = 12\,\text{Å}$
穿透深度	$\lambda_L = (m^* c^2 / 4\pi n e^2)^{1/2} = 1700\,\text{Å}$
临界场	$H_c(0) = [4\pi N(0)]^{1/2} \Delta = 12\,kOe$①

① 1Oe ≈ $(1000/4\pi)$A/m　　　(取自王淦昌主编《高温超导研究》)

高温氧化物超导态性质图示如下：

(1)零电阻

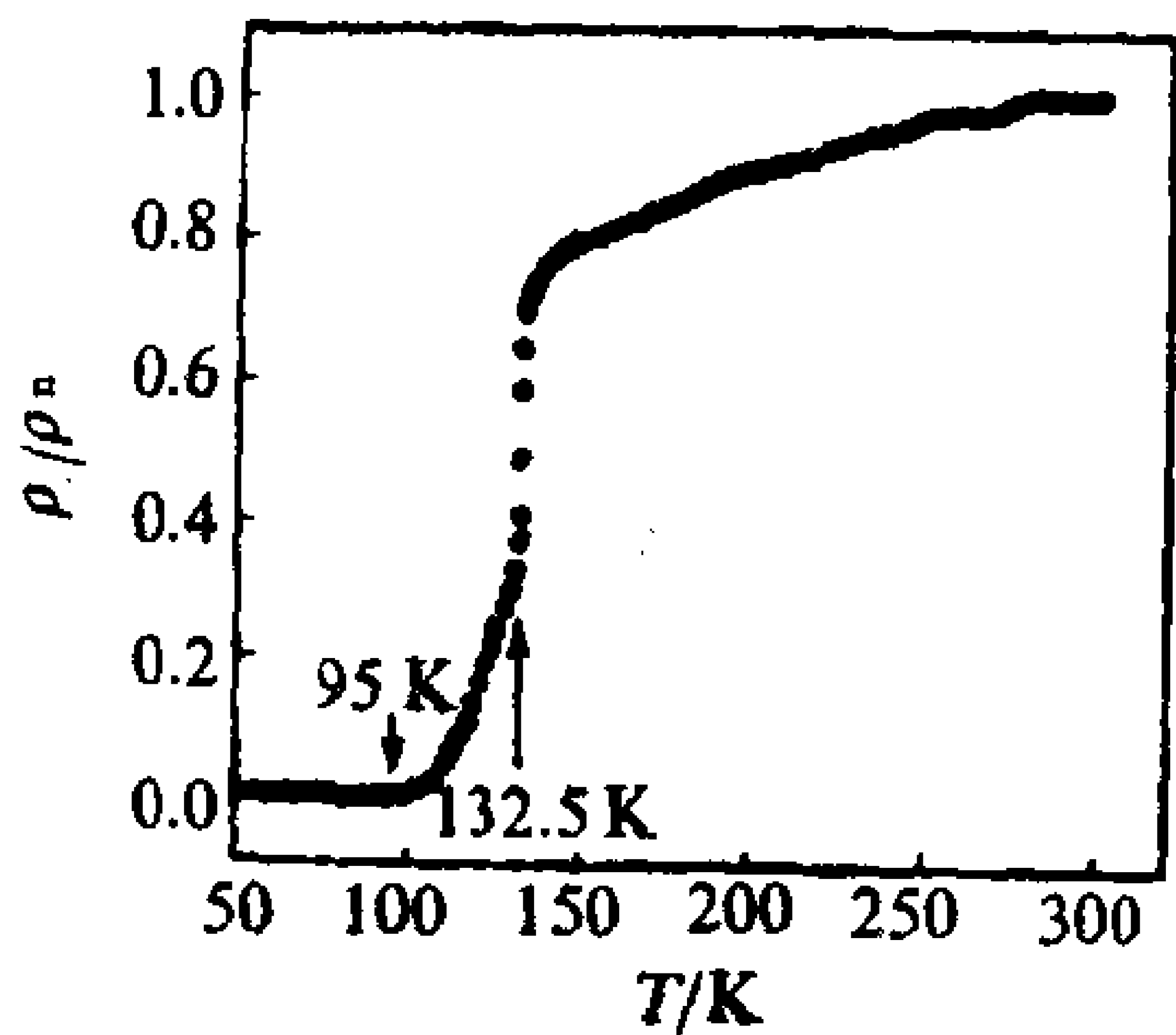
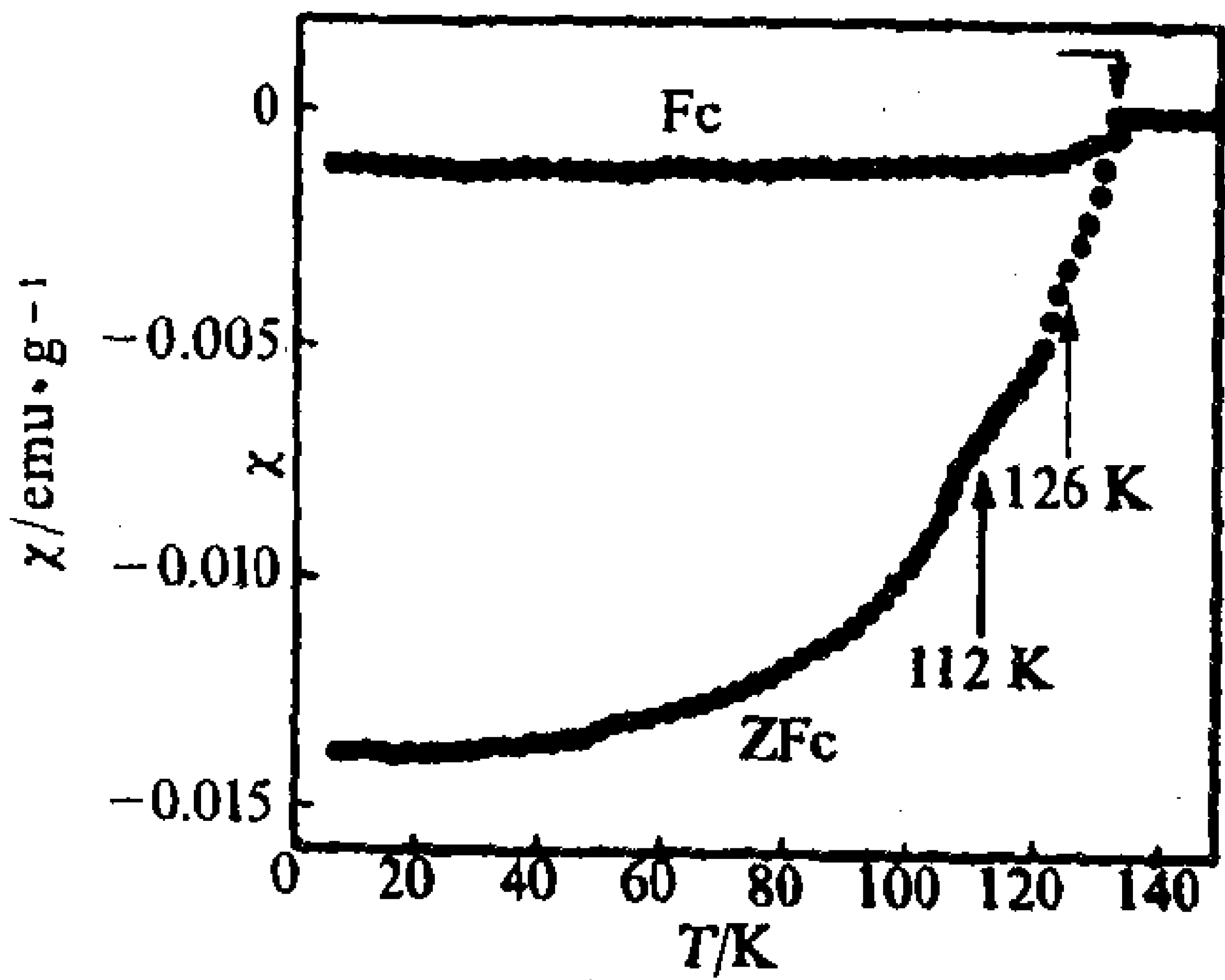


图 1-11　零电阻

(2)迈斯纳效应



(a)



(b)

图 1-12　迈斯纳效应

(3) 混合态的二维涡旋线

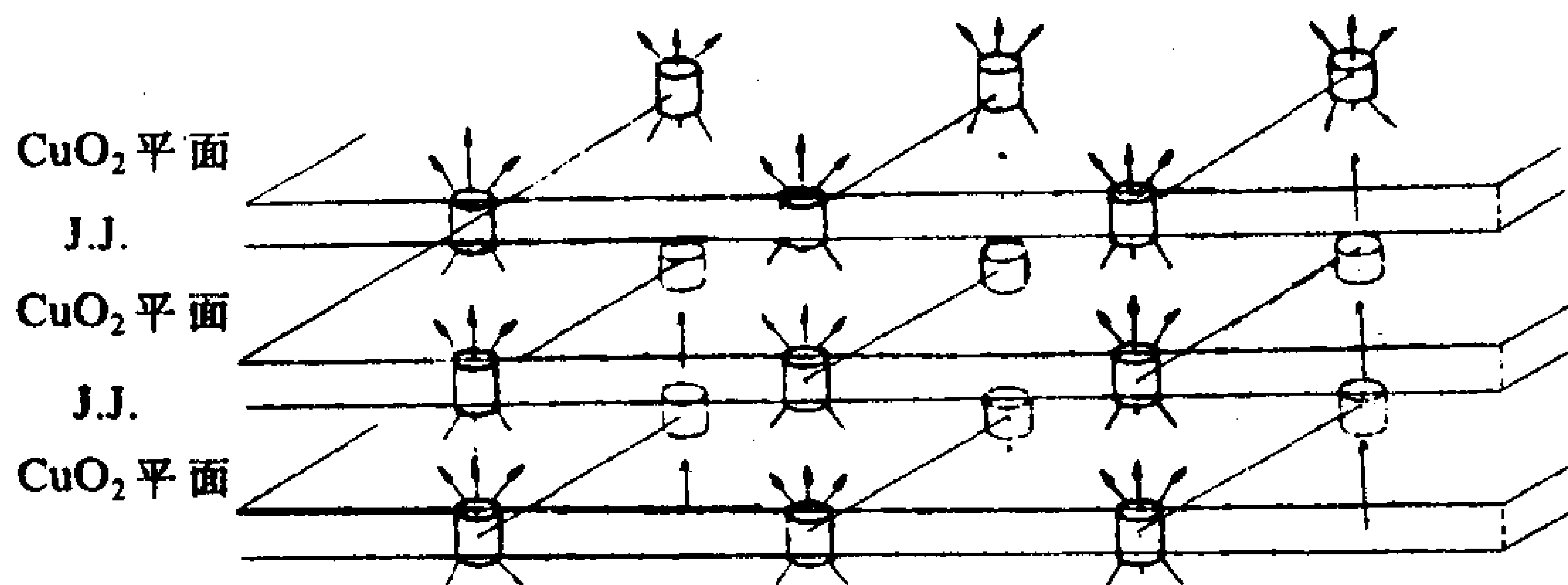


图 1-13　混合态的二维涡旋线

(4) $H-T$ 相图

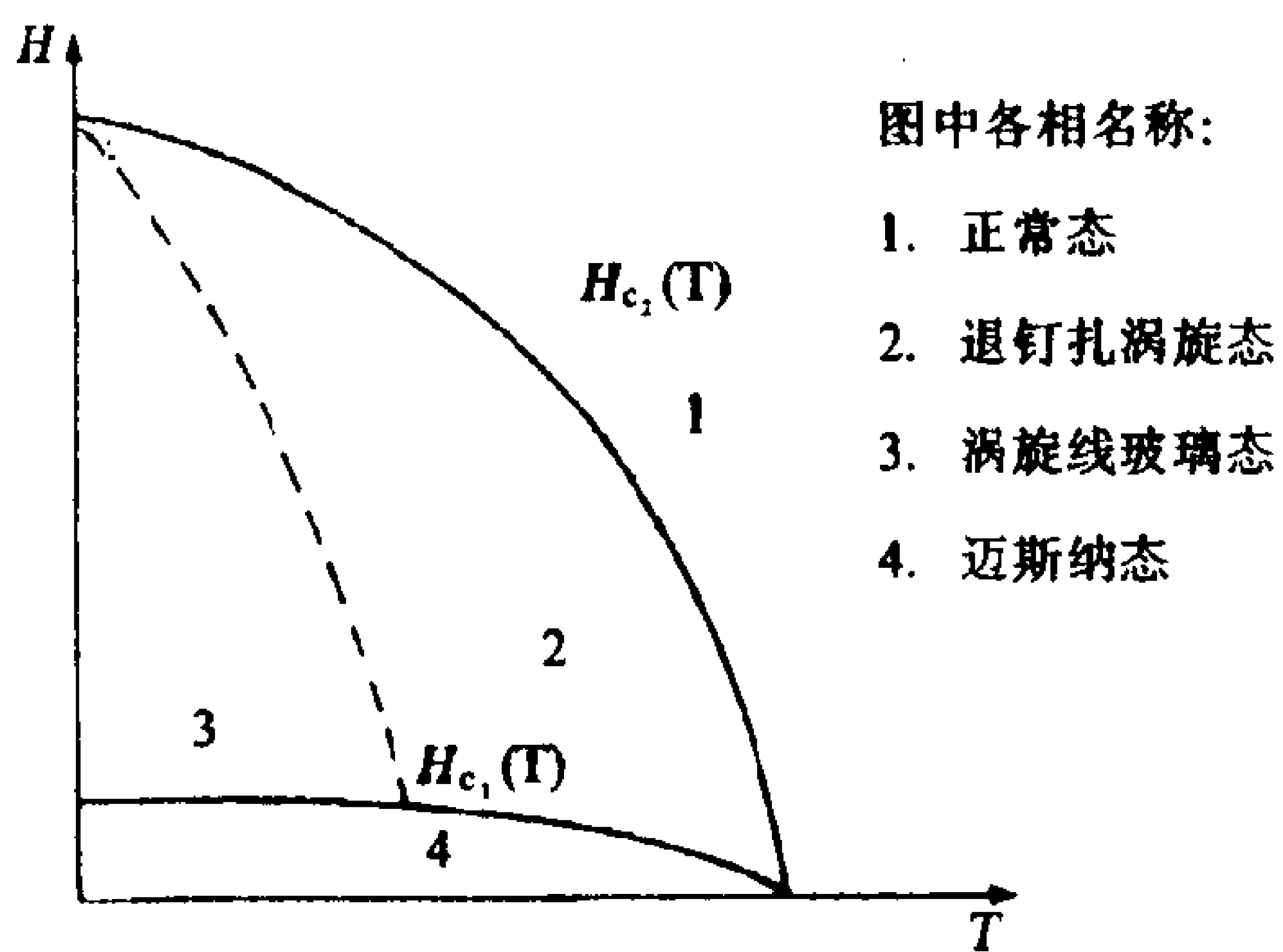


图1-14　$H-T$ 相图

(5) 同位素效应(氧)

	α
$Y_1Ba_2Cu_3O_7$	0.02－0.07
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	0.1－0.2
Bi2212	0.03－0.05

(6) 比热容

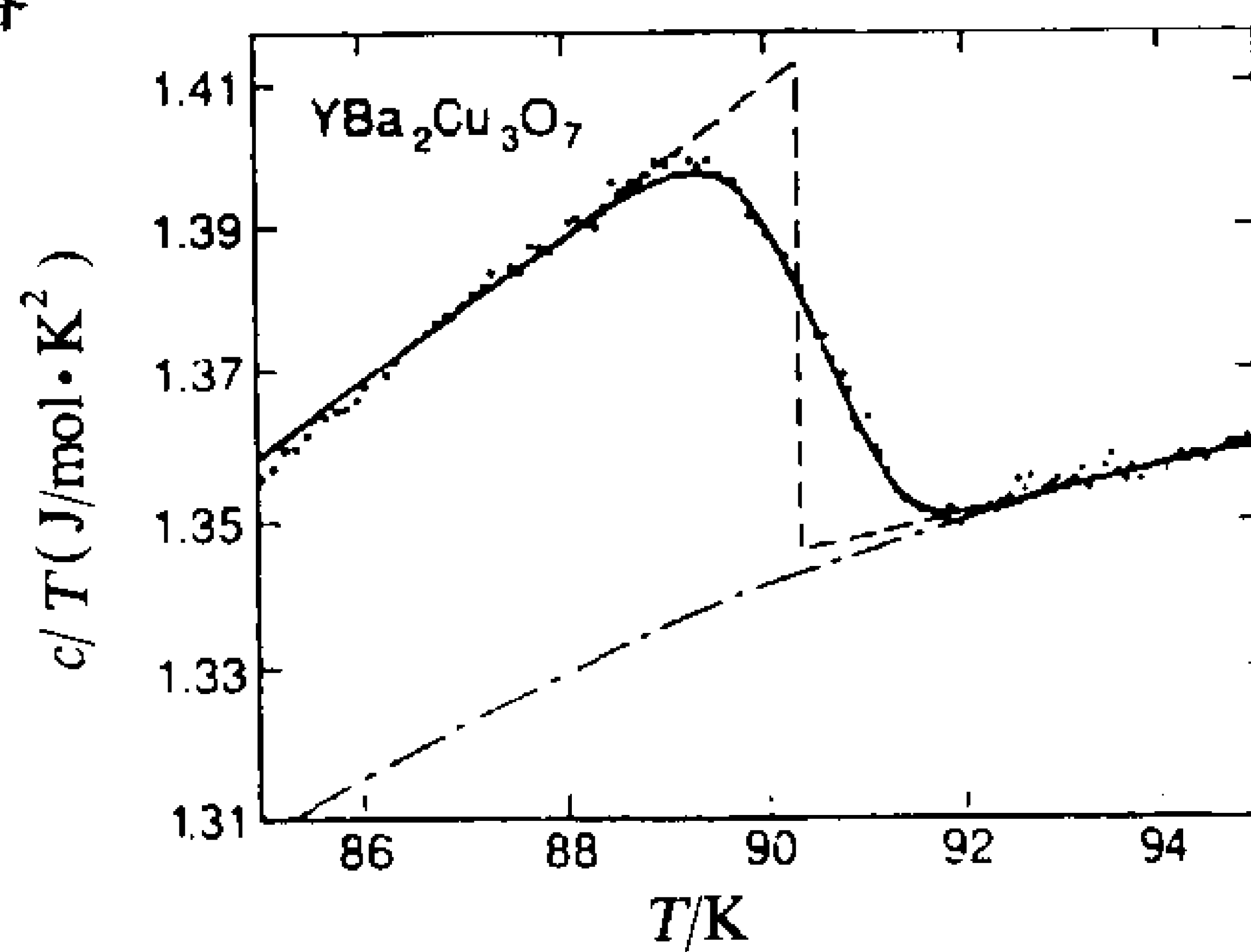
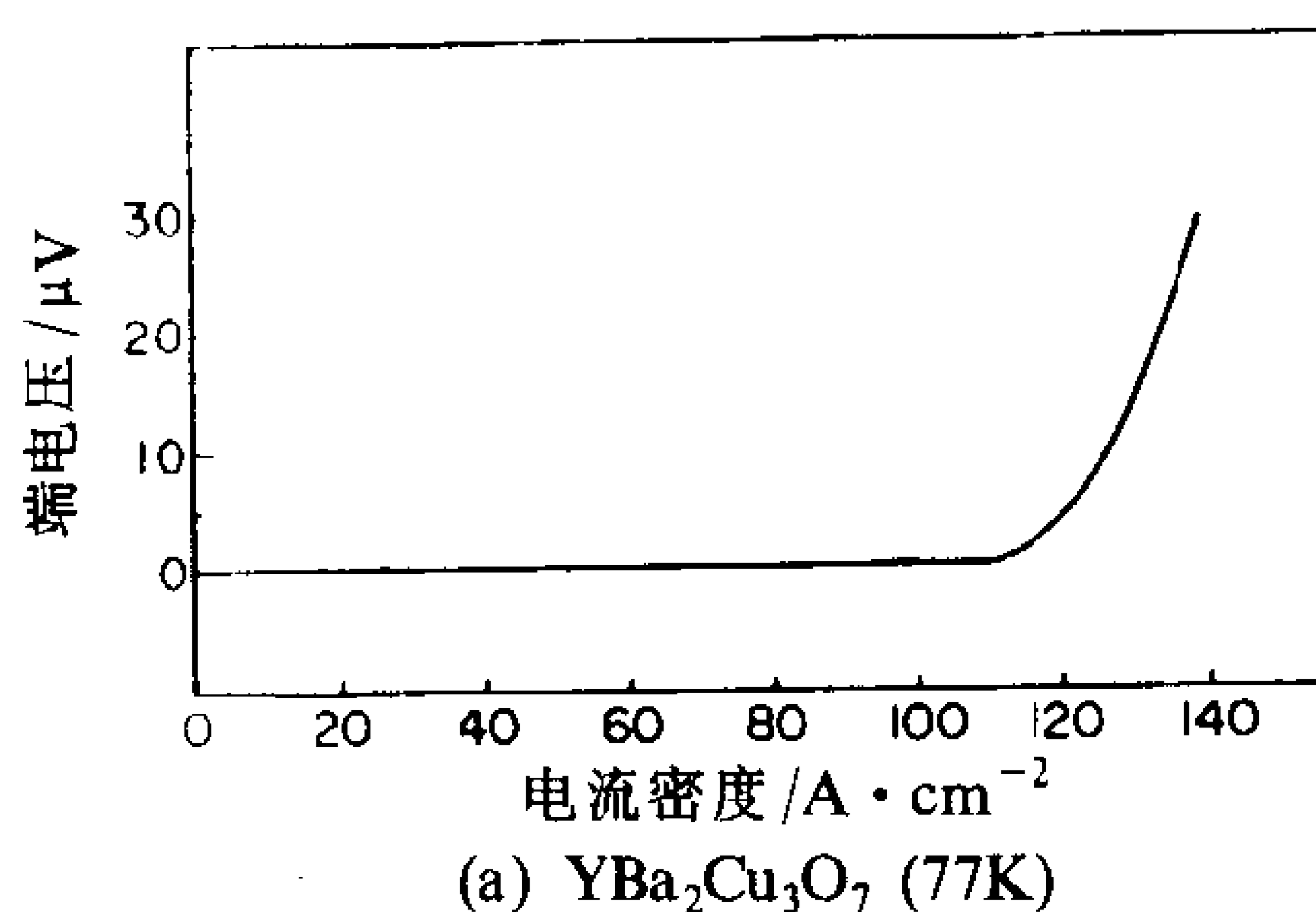
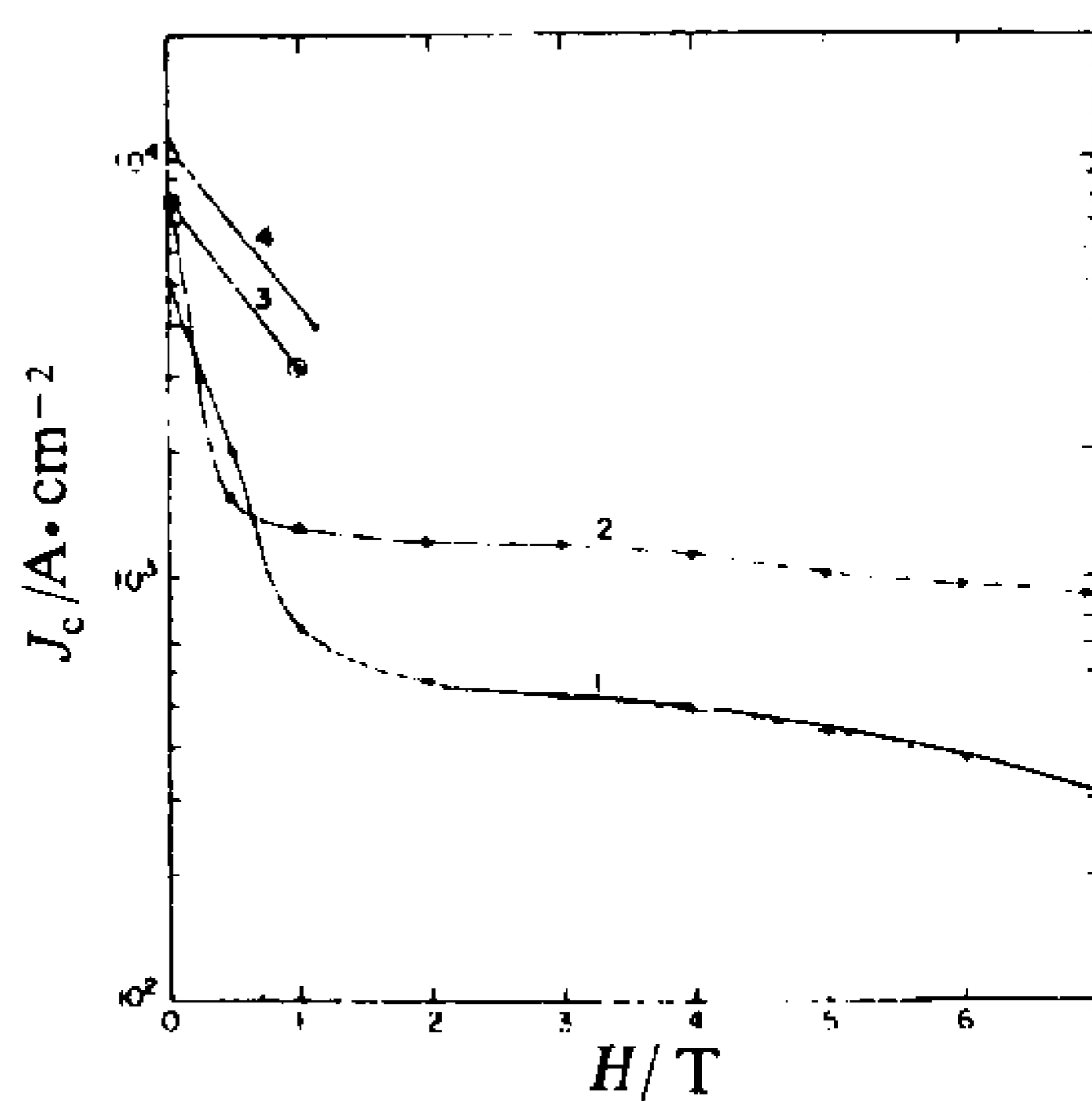


图 1-15　比热

(7) 临界电流密度 J_c



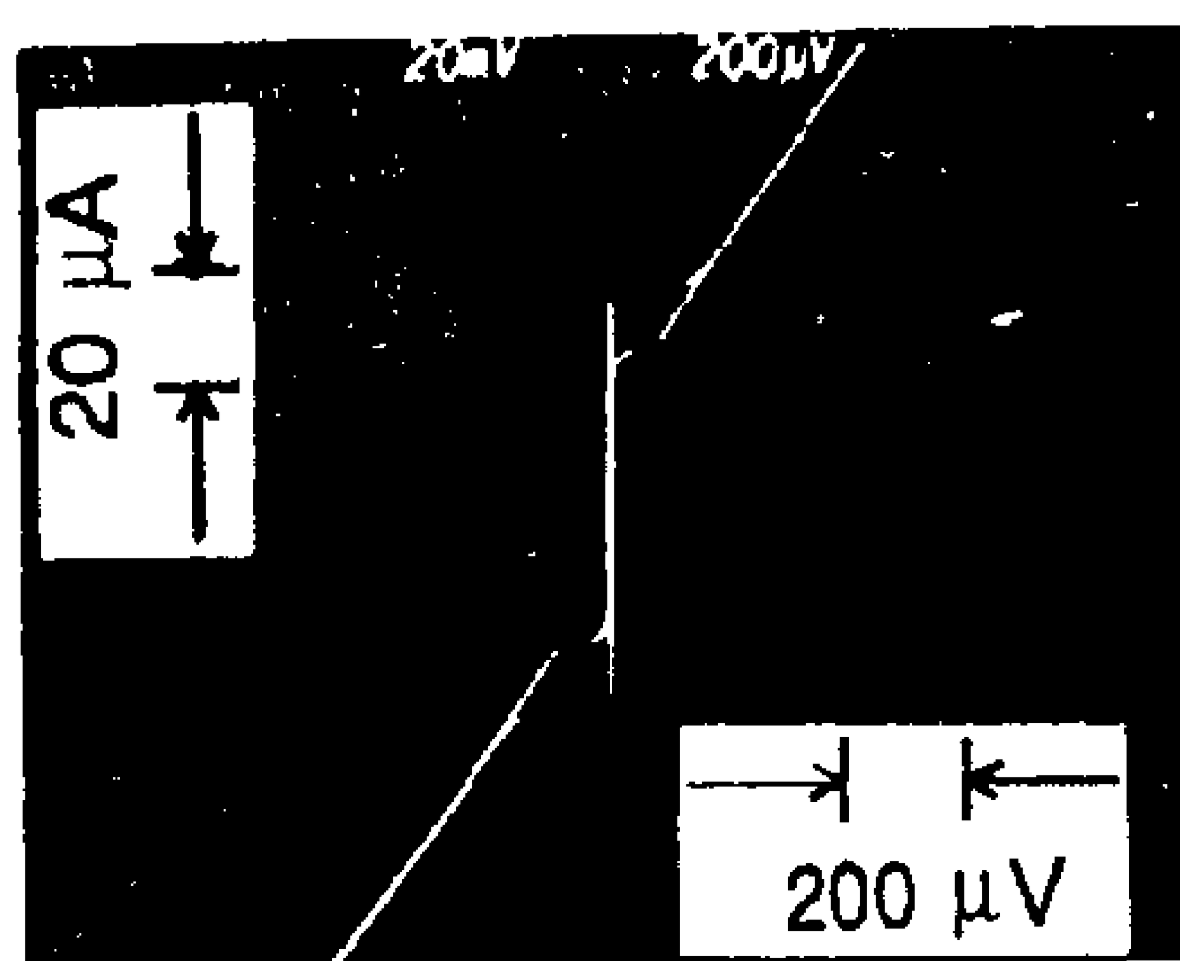
(a) $YBa_2Cu_3O_7$ (77K)



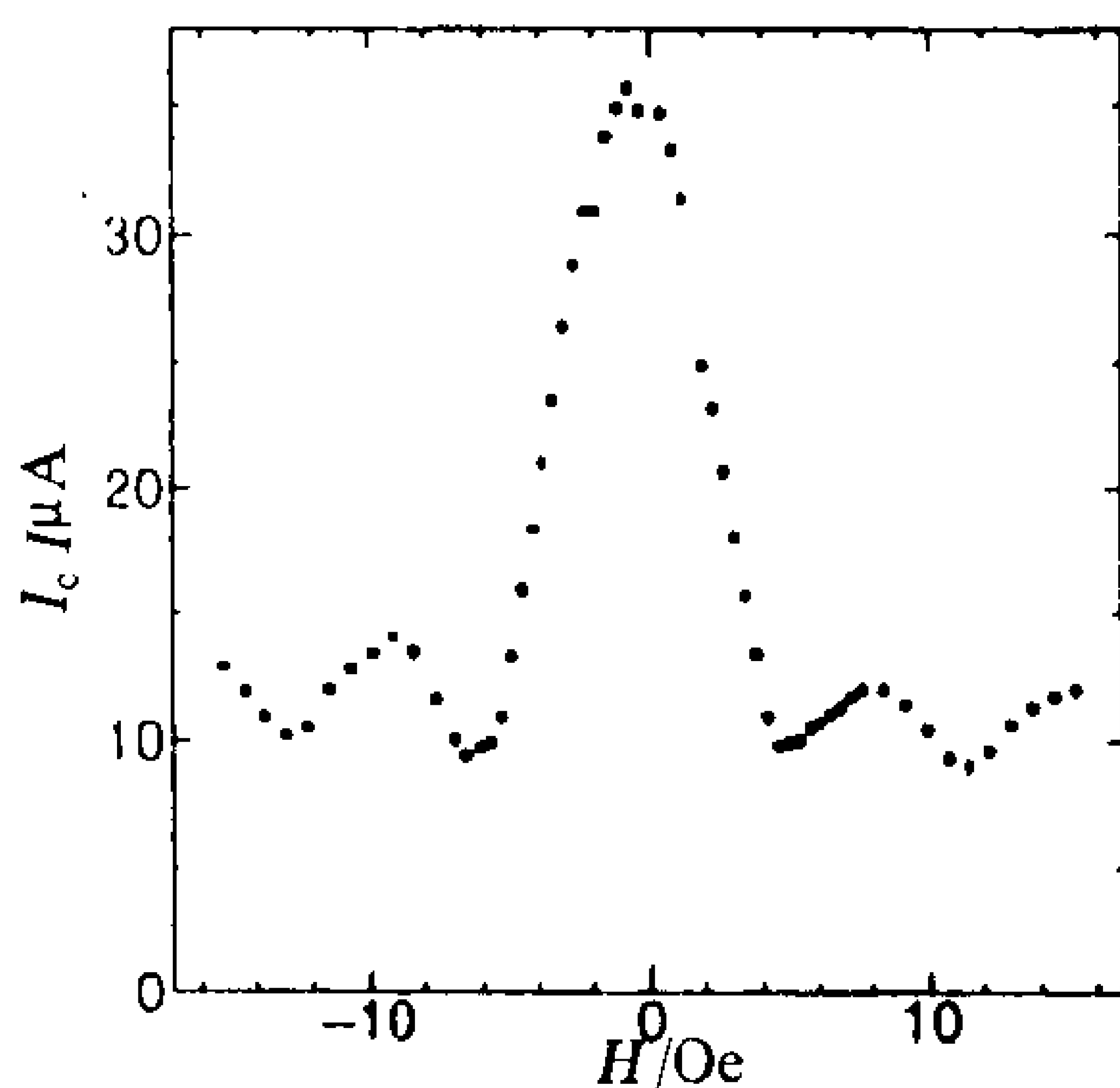
(b) $YBa_2Cu_3O_7$熔融织构法(77K)

图 1-16　临界电流密度

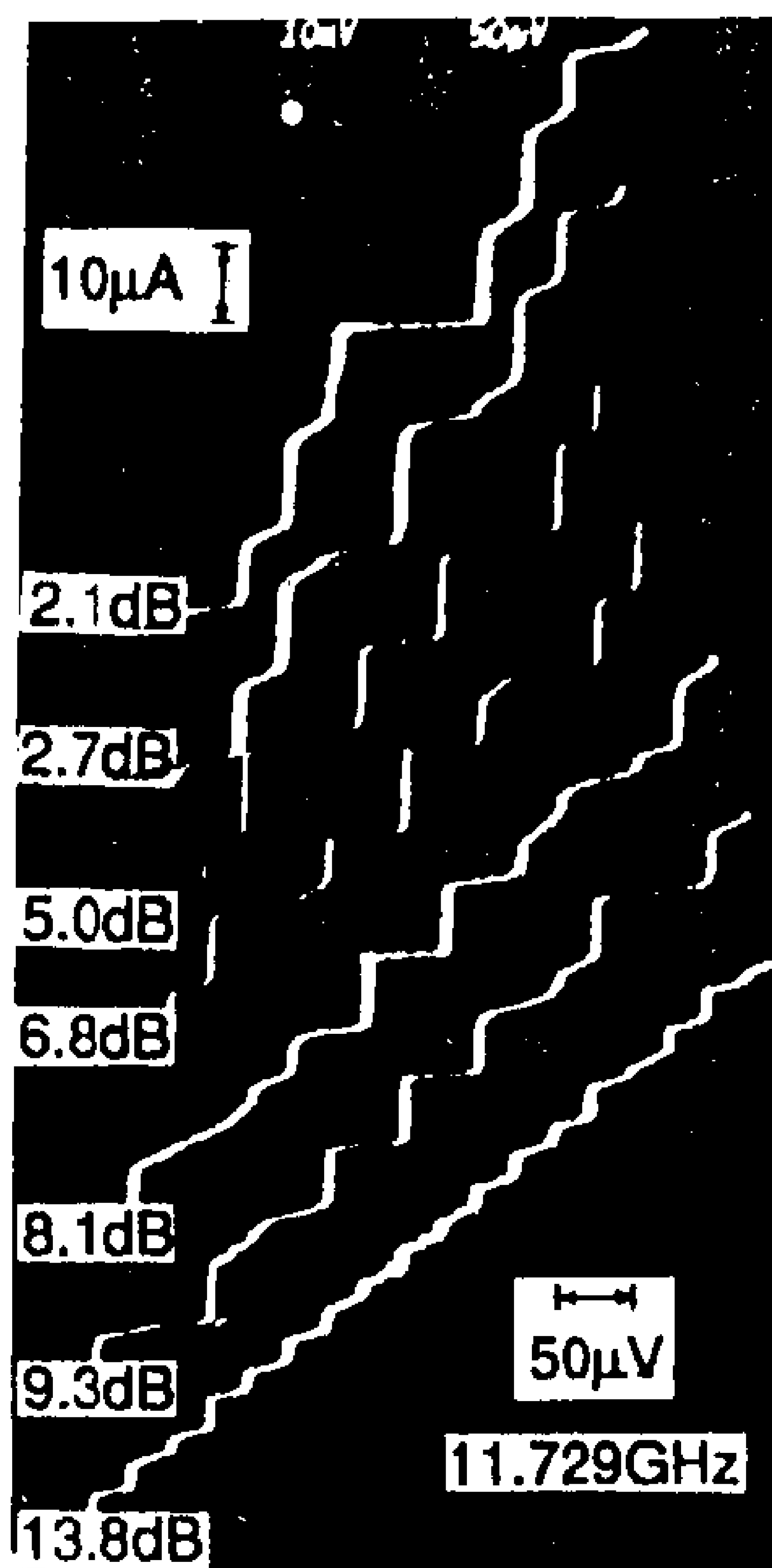
(8) 约瑟夫森效应



(a) I-V 特性(4.2K)



(c) I_c 磁场特性



(b) 11.7 GHz 不同功率微波辐照

图1-17 约瑟夫森效应($Bi_{2212}/Bi_{2201}/Bi_{2212}$ 约瑟夫森结)

(取自 *Appl. Phys. Lett.* 62(14) 5 April 1993)

1991 年 3 月，美国电报电话公司贝尔实验室赫巴德(A.F. Hebard)发现在 C_{60} 中添入 K 等碱金属后，绝缘体状态的 C_{60} 固体会呈现超导电性，T_c 为 18K，突破了有机超导体居低不上的 T_c 记录. 这一发现立刻在世界引起轰动，为高温超导研究特别是有机超导研究注入了新的推动力.

C_{60} 分子是 60 个 C 原子组成的一个空心球，由 12 个五边形和 20 个六边形围绕形成 32 面体，很像一个足球，称为“巴基球”(Buckyball). 前两个音节是从美国建筑力学家和设计师

Buckminister Fuller 的名字得来，1967 年他曾设计出这种 32 面体圆拱形屋顶建筑．C_{60} 另一名称是 Fullerene(富勒烯),ene 表示 C_{60} 属有机物烯类．

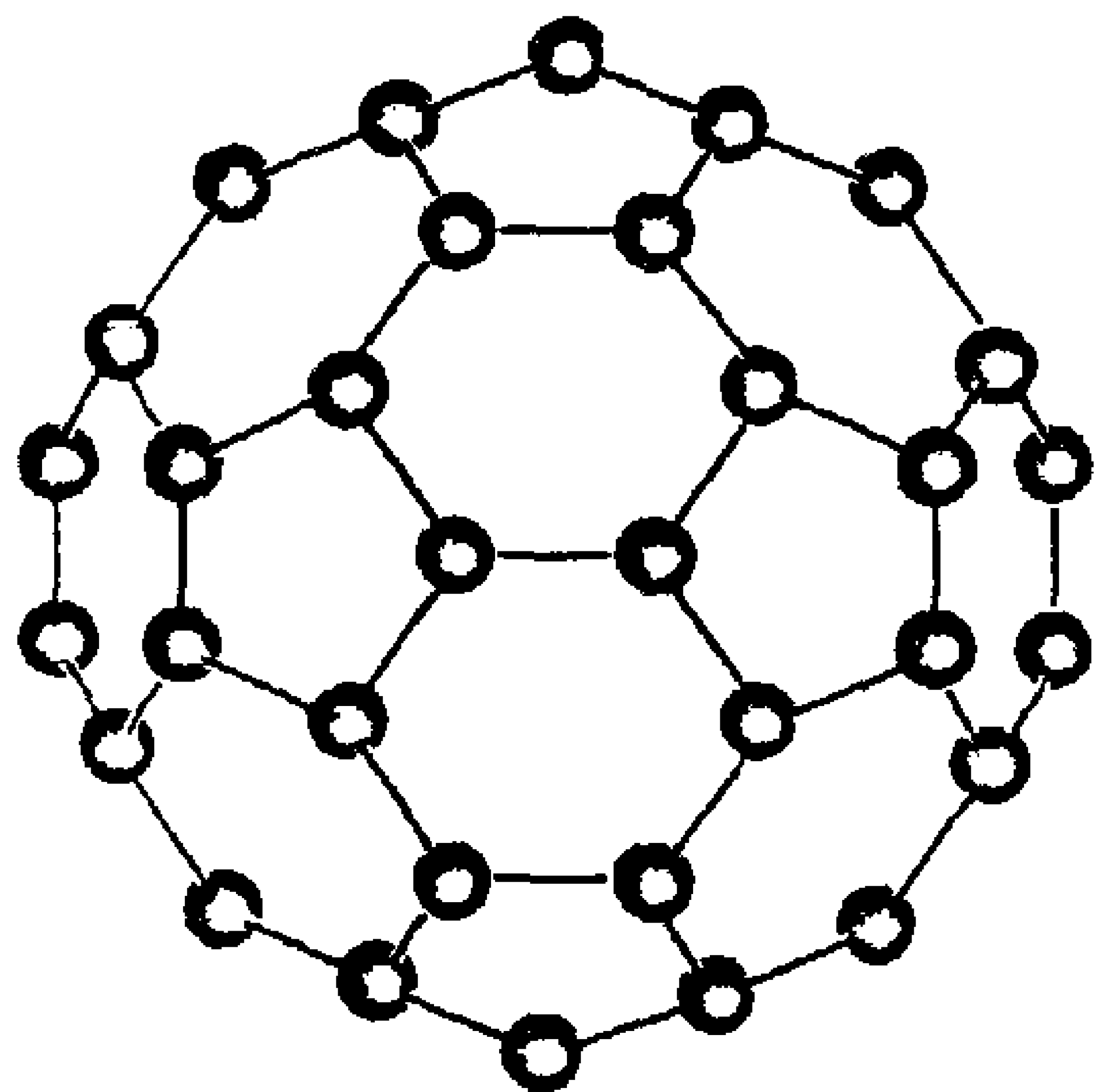


图1-18 巴基球

在 K_3C_{60} 之后，又相继发现了一系列不同掺杂的 C_{60} 超导体，其中 Rb_3C_{60}, T_c 为 28 K; Cs_2RbC_{60}, T_c 为 33 K; $Na_2Cs(NH_3)_4C_{60}$, T_c 为 29.6 K; 使巴基球的超导转变温度提高近一倍．并且，随着研究热的升温，新改进的制备方法如电弧法、火焰法、激光蒸发法……的出现，使价格惊人的巴基球产品进入了商品市场．1991 年已能"批量"生产高纯 C_{60}．

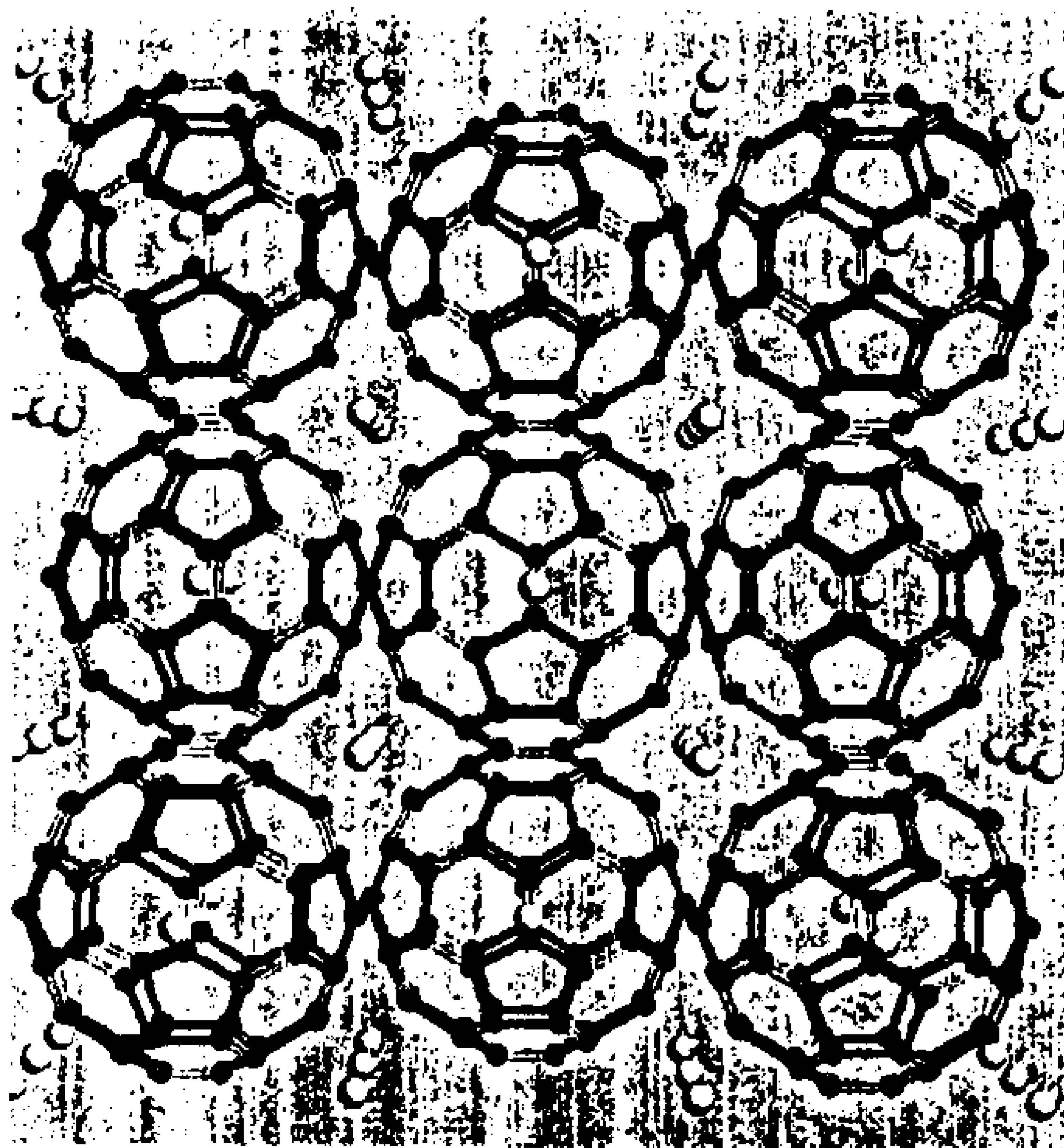


图1-19 K_3C_{60}

在应用方面 C_{60} 超导体有较大的发展潜力，由于它弹性较大，比质地脆硬的氧化物陶瓷易于加工成型，而且它的临界电流、临界磁场和相干长度均较大，这些特点使 C_{60} 超导体更有望实用化．美国明尼苏达大学实验证明高度有序的 C_{60} 薄膜能在 GaAs 衬底上生长，这一特性使 C_{60} 薄膜很适宜进行微电子加工，并且在 C_{60} 薄膜上还能形成完美的 K_3C_{60} 薄膜层，两层间界面清晰而稳定，因而 C_{60} 材料可用于复杂图形的多层微电子器件．1991 年日本人 Uchida 制成 C_{60} 电致发光二极管，能产生从可见光到近红外的发射光谱，C_{60} 是继 Si、Ge 和 GaAs 之后又一种新型半导体，带隙约 1.7～1.9 eV，可掺杂成 N 型、P 型．

C_{60} 被誉为 21 世纪新材料的"明星"，这种材料已展现了机械、光、电、磁、化学等多方面的新奇特性和应用前景．有人预言巨型 C_{240}，C_{540} 合成如能实现，还可能成为室温超导体．

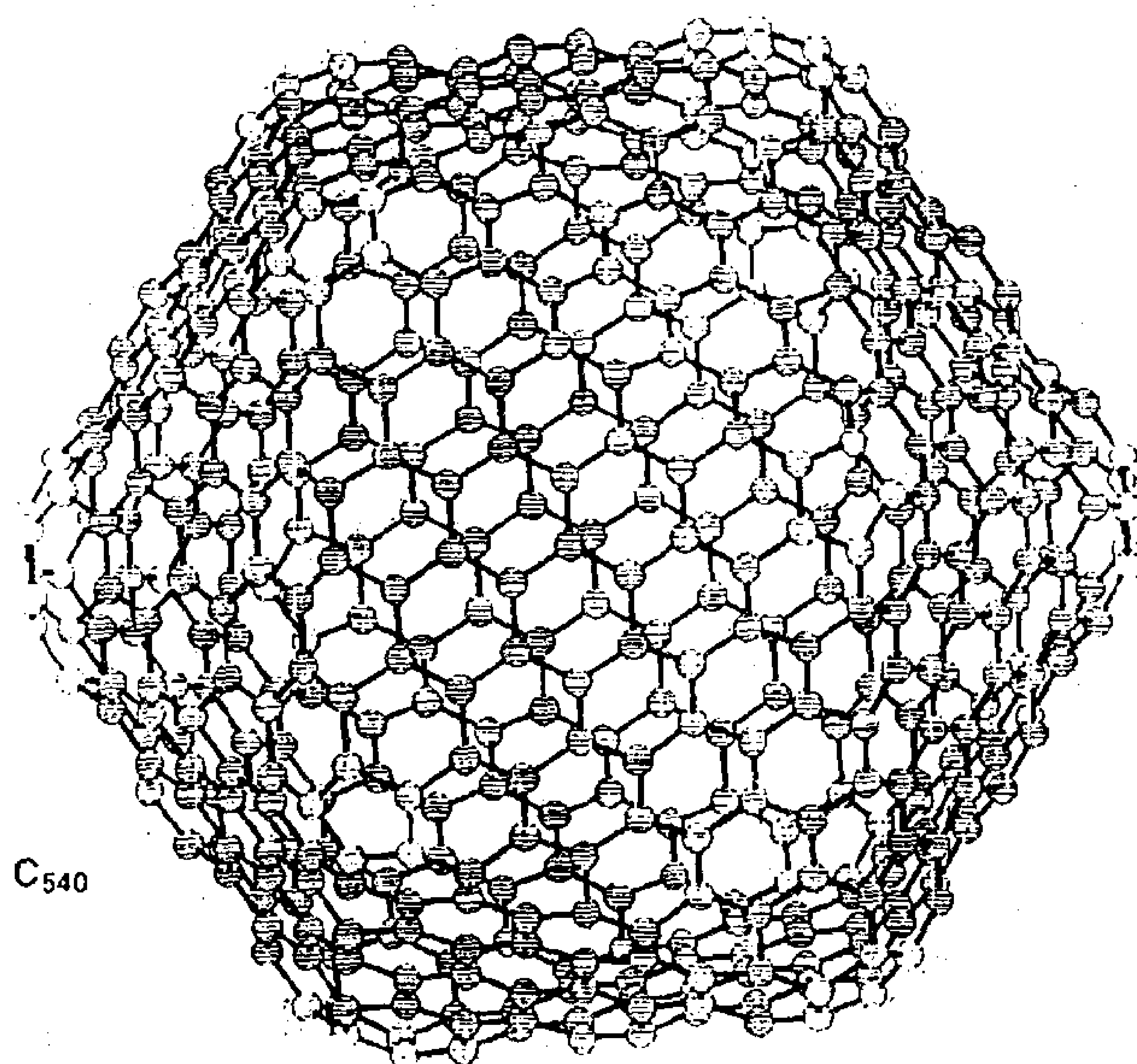


图 1-20　C_{540}

最后，还有一些非常规超导体，如低维无机超导体、超晶格超导体、非晶态超导体、磁性超导体……，这里不再具体介绍．这些新超导材料表现出许多奇异物性，在理论上提出了一系列新观点、新课题．

表 1-5　超导元素的 T_c 和 H_c　(取自 Kittel 1986)

(转变温度单位为 K，K=0 时的临界磁场单位为高斯(10^{-4} T)

(星号 * 表示此元素仅在薄膜或高压下是超导的)

Li	Bc 0.026											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.140 105	Si*	P*	S*	Cl	Ar
K	Ca	Se	Ti 0.39 100	V 5.38 1420	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.875 53	Ga 1.091 51	Ge*	As*	Se*	Br	Kr
Rb	Sr	Y*	Zr 0.546 47	Nb 9.50 1980	Mo 0.92 95	Tc 7.77 1410	Ru 0.51 70	Rh 0003 049	Pd	Ag	Cd 0.56 30	In 3.4035 293	Sn(w) 3.722 309	Sb*	Te*	I	Xe
Cs*	Ba*	La 6.00 1100	Hf 0.12	Ta 4.483 830	W 0.012 1.07	Re 14 198	Os 0.655 65	Ir 0.14 19	Pt	Au	Hg(α) 4.153 412	Tl 2.39 171	Pb 7.103 803	Bi*	Po	At	Rn

表 1-6 几种主要类型的超导体

类型	T_c/K	H_c/T	类型	T_c/K	H_c/T
合金超导体			准一维有机超导体 $(TMTSF)_2X$		
Nb−Zr	10	8	X		
Nb−Ti	9	12	CeO_4	1.2	
A−15 超导体			PF_6	1.2	
V_3Ga	15.4	23	ReO_4	1.4	
V_3Si	17.1	23	准二维有机超导体		
Nb_3Al	18.9	33	$(BEDT-TTF)_2X$		
Nb_3Ga	20.3	34	X		
Nb_3Ge	23.2	38	$I_3(\beta_L)$	1.2	
Nb_3Sn	18.3	24	$I_3(\beta_H)$	8.1	
切弗勒尔相	.		$AuI_2(\beta)$	4.2	
$SnMo_6S_8$	12	34	$Cu(NCS)_2(K)$	10	
$PbMo_6S_8$	15	60	C_{60} 超导体		
$PbMo_6Se_8$	3.6	3.8	K_3C_{60}	18−19.8	
$LaMo_6Se_8$	11	5	Rb_3C_{60}	28−30	
重费米子超导体			$RbCs_2C_{60}$	33	
$CeCu_2Si_2$	0.65	−	Ca_xC_{60}	8	
UBe_{13}	0.9	−	$Na_2Cs(NH_3)_4C_{60}$	29.6	
UPt_3	0.5	−			
UNi_2Al_3	1	−			
UPd_2Al_3	2	−			

第二章　超导热力学

根据迈斯纳效应，在温度 T 和磁场 H 的作用下，超导转变是可逆过程，与样品历史无关．由此人们估计超导电现象一定遵从平衡态热力学理论，这部分工作由开色姆(Keesom)首先提出，而后由拉特杰尔(Rutgers)和戈特(Gorter)相继完成．他们用热力学理论论研究超导相变的性质，分析了超导态成为稳定态的物理原因，为揭示超导的物理本质和微观机制提供了热力学方面的依据和信息．

§2-1　磁场中超导体的吉布斯自由能

在超导转变中，实验控制温度 T 和磁场 H 为独立变量，所以超导热力学过程的特征函数是吉布斯自由能．

假设物体在磁场下被磁化，取单位体积($V=1$)，在常压下忽略体积变化的压力功，关于 g 的热力学微分方程为

$$\mathrm{d}g=-s\mathrm{d}T-\mu_0\boldsymbol{M}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{H}$$

其中 s 为熵密度．恒温条件下，

$$\mathrm{d}g=-\mu_0\boldsymbol{M}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{H} \tag{2-1}$$

令 $g_s(H,T)$ 和 $g_n(H,T)$ 分别表示超导态和正常态的自由能，因一般超导体是非铁磁性金属，所以在正常态下磁化可以忽略，即 $\boldsymbol{M}=0$，由上式得

$$\mathrm{d}g_n=0$$

$$g_n(H,T)=g_n(0,T) \tag{2-2}$$

即正常态的吉布斯自由能与磁场无关．

对(2-1)积分，得到超导态的吉布斯自由能

$$g_s(H,T)=g_s(0,T)-\mu_0\int_0^H \boldsymbol{M}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{H}$$

根据迈斯纳效应，$\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$，所以

$$g_s(H,T)=g_s(0,T)+\frac{1}{2}\mu_0 H^2 \tag{2-3}$$

上式表明，超导态的自由能随磁场的增加而增加．当 H 增大到临界点 H_c 时，在临界磁场 H_c 下发生相变，根据相平衡条件，超导态和正常态的自由能相等

$$g_n(H_c,T)=g_s(H_c,T)$$

将(2-2)式与(2-3)式分别代入上式左右，得

$$g_n(0,T)=g_s(0,T)+\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \tag{2-4}$$

在 $T<T_c$ 的范围内，将温度固定，图 2-1 分别绘出 g_s-H 与 g_n-H 曲线，两曲线分别对应于(2-2)式和(2-3)式．正常态曲线是一条平行 H 轴的直线，超导态曲线为抛物线，两曲线交点的磁场是相变点 H_c，$(1/2)\mu_0 H_c^2$ 就是发生正常态一超导态转变所要释放的能量，可类比于水从蒸气凝结为更有序的液态所释放的能量，称为凝聚能．当 $H<H_c$ 时，超导态自由能随 H 增大而增大，但总小于正常态，所以超导态是稳态．而当 H 等于或大于 H_c 后，正常态自由能等于并开始小于超导态，正常态变为稳态．

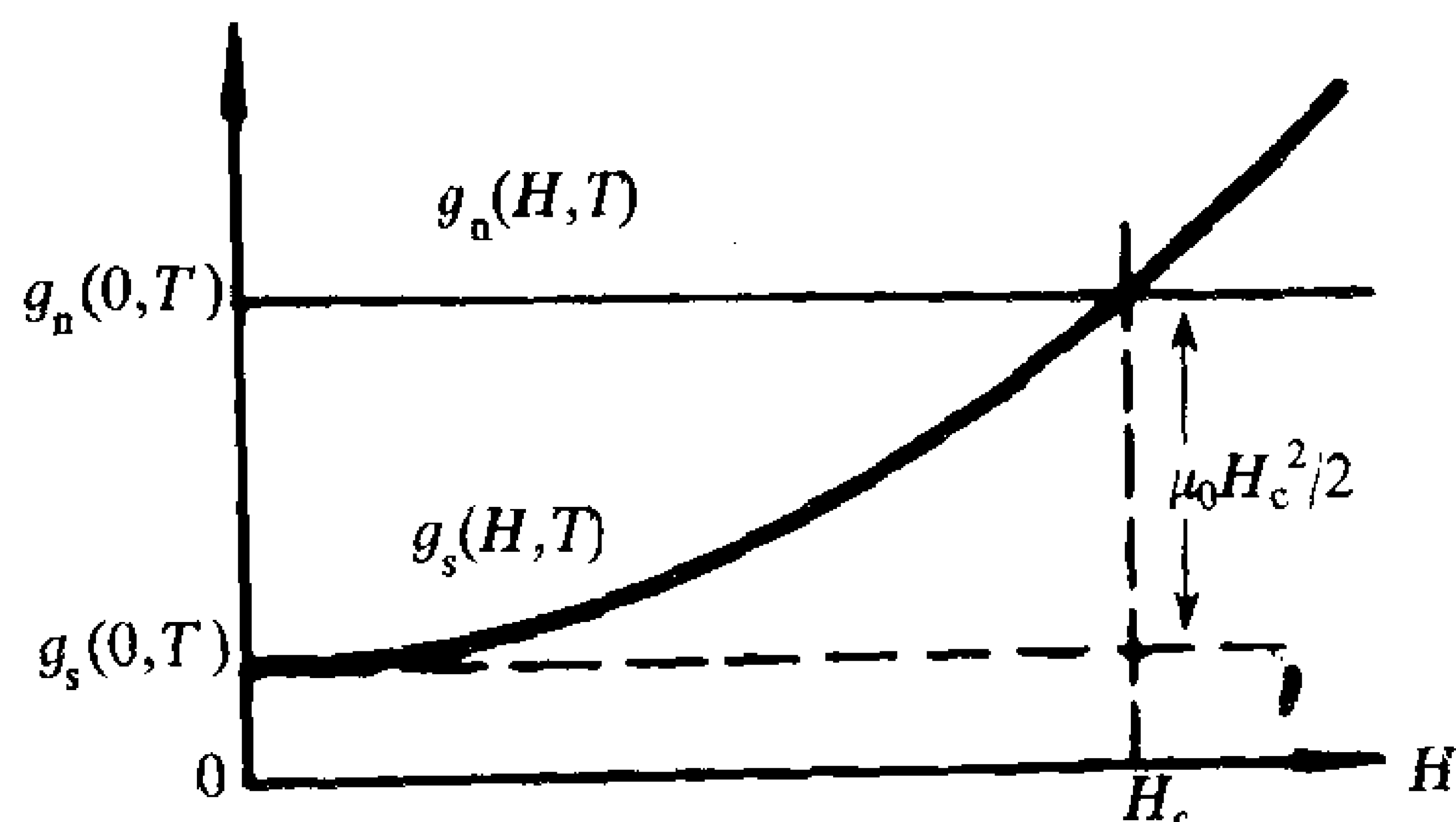


图 2-1　超导态及正常态吉布斯自由能随外加磁场的变化

铅(Pb)在 $T=0\text{K}$ 时 $H_c(0)=6.4\times10^4\text{A/m}$, 所以 $T=0\text{K}$ 时凝聚能 $(1/2)\mu_0 H_c^2(0)=2.57\times10^3\text{J/m}^3$, 平均到每个电子, 凝聚能仅为 10^{-7}eV.

§2-2 超导相变中的熵变和比热容跃变

由热力学定义, 在恒定外磁场 H 下, $s=-\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_H$,

正常态: $$s_n=-\left(\frac{\partial g_n}{\partial T}\right)_H$$

超导态: $$s_s=-\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_H$$

两者熵差: $$s_n(H,T)-s_s(H,T)=-\frac{\partial}{\partial T}[g_n(H,T)-g_s(H,T)]$$

将(2-2)、(2-3)代入上式, 并注意外加磁场与 T 无关, 可得:

$$s_n(H,T)-s_s(H,T)=s_n(0,T)-s_s(0,T)$$

所以, 熵差仅为温度的函数:

$$\Delta s(T)=-\frac{\partial}{\partial T}[g_n(0,T)-g_s(0,T)]=-\mu_0 H_c(T)\frac{\mathrm{d}H_c(T)}{\mathrm{d}T} \quad (2-5)$$

上式可从(2-4)两边微商得出. 由于 $\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}T<0$ 有 $s_n(T)>s_s(T)$ (图2-2). 熵是混乱程度的量度, 熵越大则混乱度越大, 上式表明超导态相对于正常态来说是一种更为有序的状态.

为了明确超导转变的相变性质, 我们从(2-5)直接计算相变潜热 L:

$$L=T\Delta s=T(s_n-s_s)$$

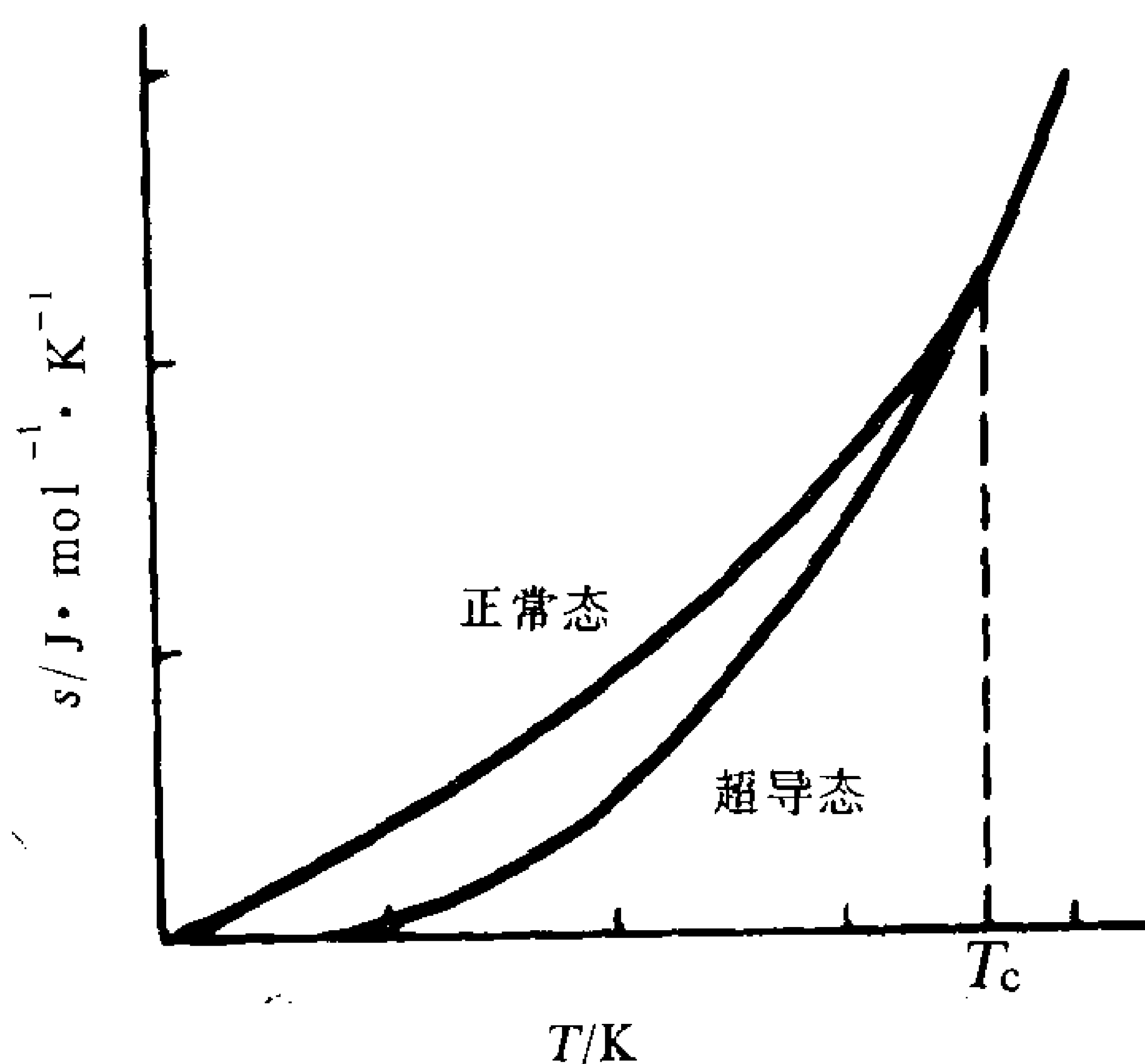


图 2-2　正常态和超导态 s_n 的熵(锡)

在一般情况下 $s_n \neq s_s$，但当 $T=T_c$ 时，$H_c=0$，由 (2-5) 式得 $s_n(T_c)=s_s(T_c)$，熵是连续的，这说明相变没有潜热．因此零场下，$T=T_c$ 时发生的超导相变不是一级相变．为进一步明确相变特征，我们从(2-5)式计算相变时两相的比热容差．

根据热力学公式，　　$c=T\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_H$

$$
\begin{aligned}
\Delta c &= c_n - c_s \\
&= \left[T\frac{\partial}{\partial T}(s_n - s_s)\right]_{\substack{T=T_c\\H=0}} \\
&= T_c\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\mu_0 H_c \frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)\right]_{\substack{T=T_c\\H=0}} \\
&= -\mu_0 T_c\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{T_c} < 0
\end{aligned}
\tag{2-6}
$$

故 $T=T_c$ 时比热容有突变，也就是吉布斯函数二阶导数不等于零．热力学中，把 G 开始发生不连续变化的那一阶导数的阶数定

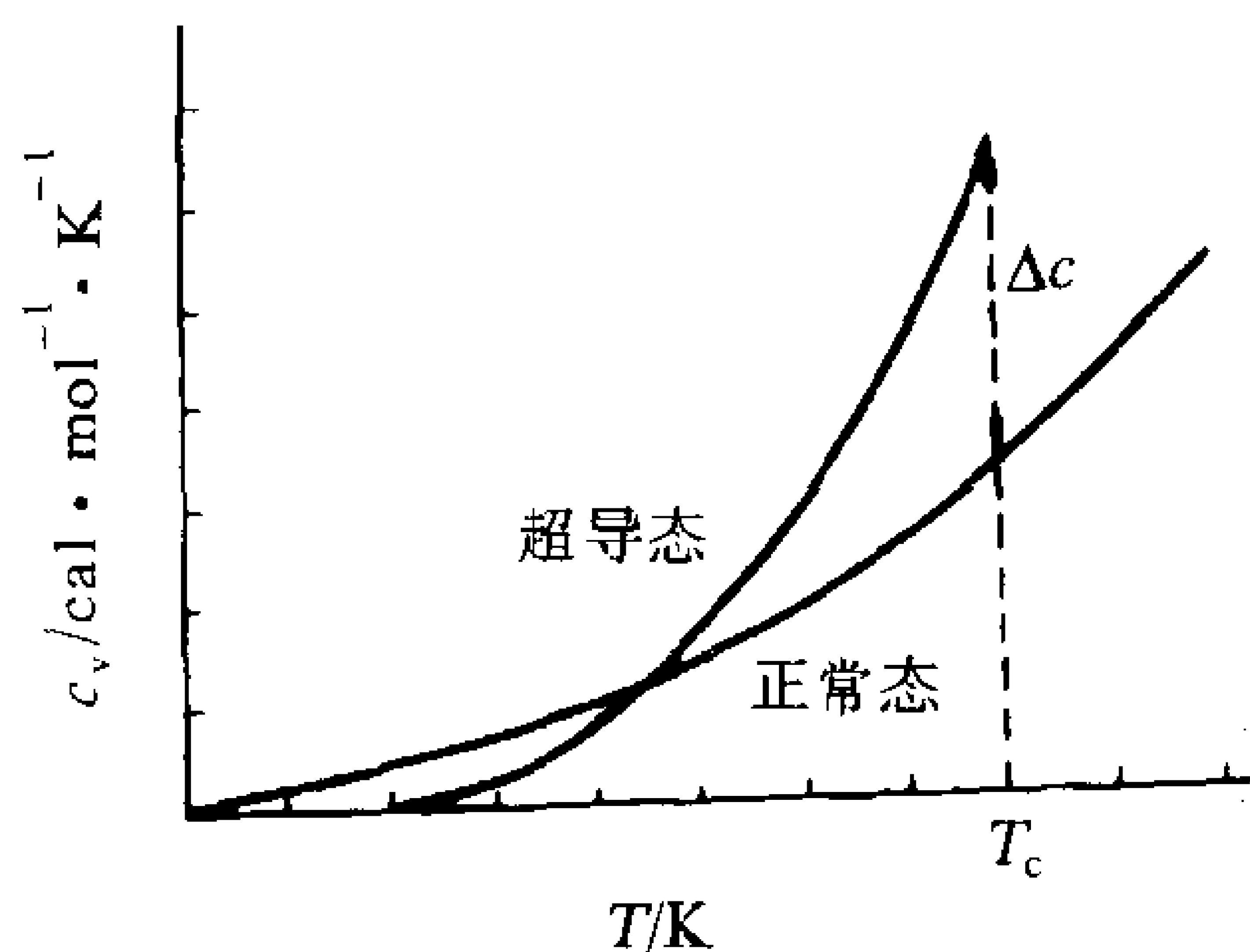


图 2-3　正常态和超导态 Nb(铌)的比热容

义为相变的级数，因此，在临界温度下无外加磁场的相变为二级相变：潜热为零，比热容有跃变，跃变值可由(2-6)式得出.

$T<T_c$ 时，磁场作用下 $(H=H_c(T))$ 的相变则是一级相变．由于熵不连续，因此存在潜热，沿超导态→正常态方向吸热 $(L>0)$，反之放热.

从热力学第三定律知道，$T\to 0$ 时，$\Delta s\to 0$，当 $T=T_c$ 时，Δs又一次为零，因此在 $0<T<T_c$ 范围内，熵差一定出现有极大值．(图 2-4)表示锡的实验熵差曲线及比热差曲线，与上述热力学理论分析结果一致.

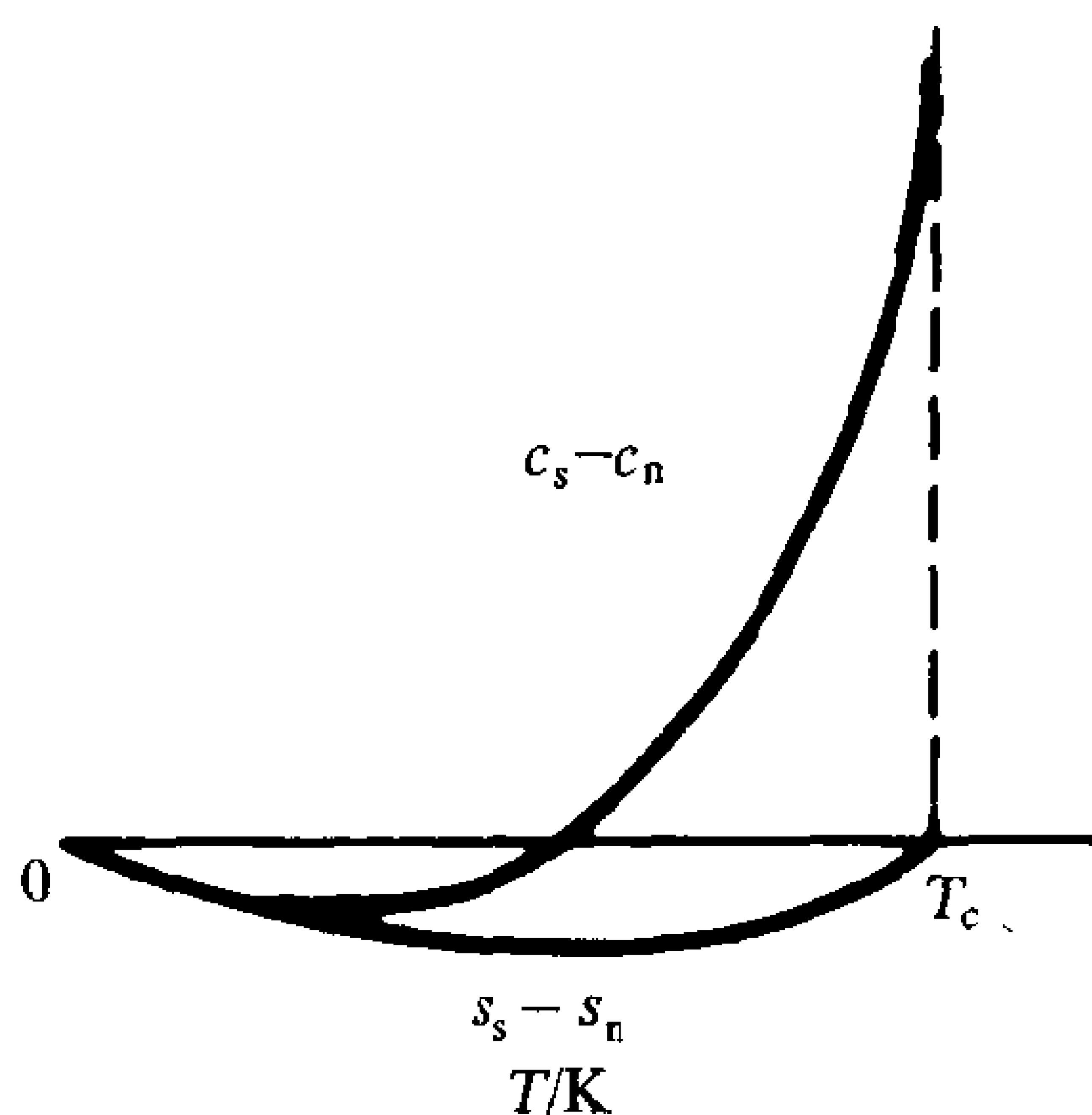


图 2-4　超导态与正常态熵差和比热容差随温度的变化

§2-3 超导电子比热容

从固体物理学我们知道，在低温下，正常态金属的比热容应为晶格和电子两部分贡献的和：

$$c_n = c_L + c_{en} = AT^3 + \gamma T$$

那么，在超导转变中，状态有序化究竟是发生在晶格上，还是电子上？X射线衍射及中子非弹性散射实验等表明，转变前后晶格结构没有改变，晶格部分的比热容没有变化，这说明比热容跃变 Δc 是电子在 T_c 点上下状态突变引起的 $c_n - c_s = c_{en} - c_{es} = \Delta c$．因此，从总的比热容值 c_n 减去晶格比热容 c_L 应得 T_c 上邻近点附近正常态电子比热容 c_{en}，再根据实验所测 Δc 值便能得知超导状态电子比热容 c_{es}．1954 年人们对超导态的比热容作了精确的测量，实验表明，

$$c_{es} = a e^{-b\frac{T_c}{T}} \tag{2-7}$$

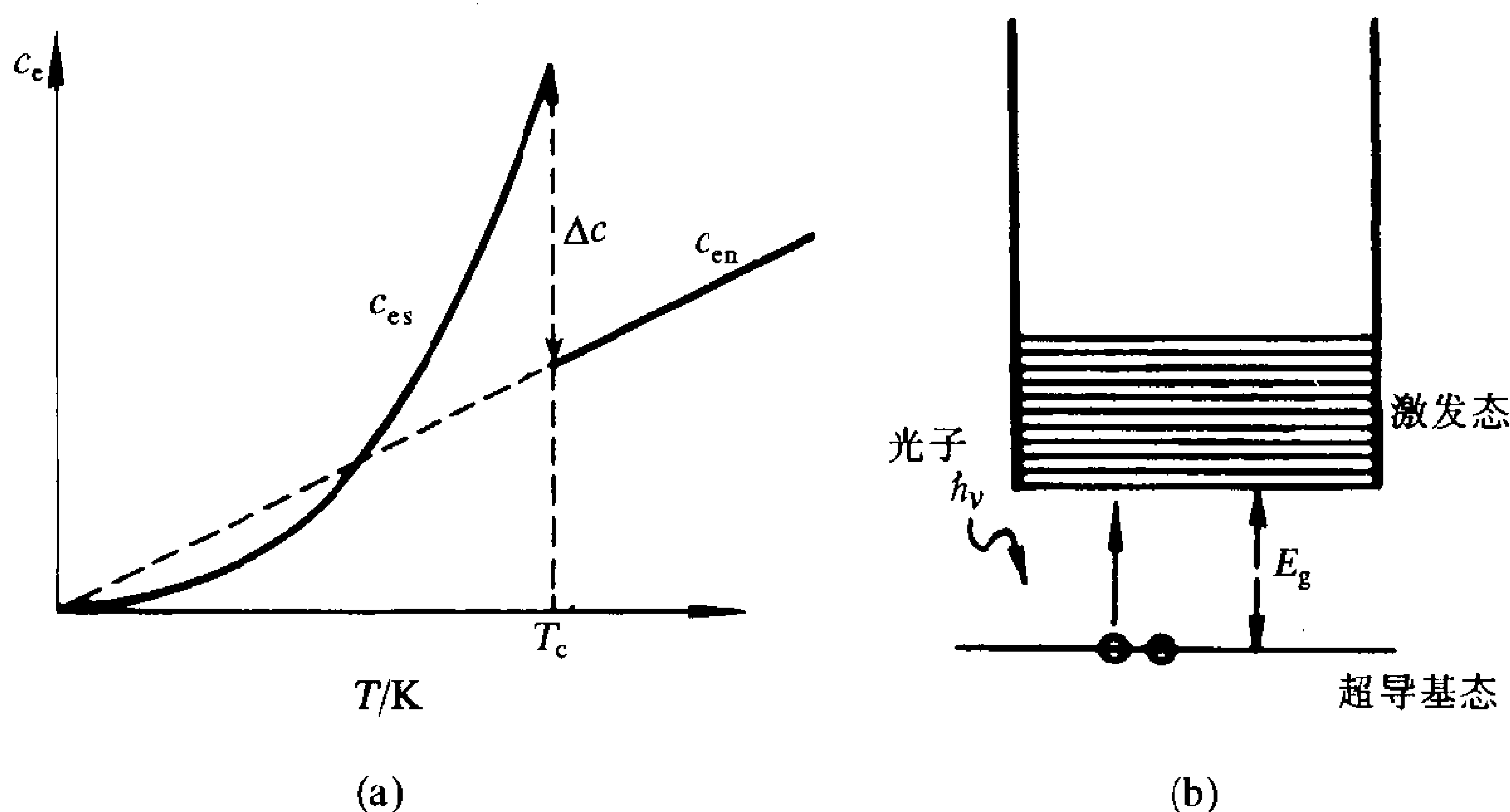


图2-5　超导电子比热容随温度的变化

如图 2-5, 这种指数形式趋于零的规律，意味着在电子的能谱中存在一个能隙 E_g. 根据统计物理学，在温度 $T<T_c$ 下，能隙以上能级中的电子数 $N_s \propto e^{-E_g/2kT}$, 因而激发这些电子所吸收的热能也与 $e^{-E_g/2kT}$ 成正比，与此相应超导电子比热 $c_e(N_s) \propto e^{-E_g/2kT}$, 对照(2－7)式，易求出能隙值为

$$E_g = 2b\,kT_c \quad \text{或} \quad E_g \approx kT_c$$

将典型值 $T_c \approx 5K$ 代入上式，得出 $E_g \approx 10^{-4}$ eV, 与实验值一致. 我们已经知道超导转变时电子凝聚能仅为 10^{-7} eV, 为什么两者相差上千倍? 这个问题留到第五章再做解释.

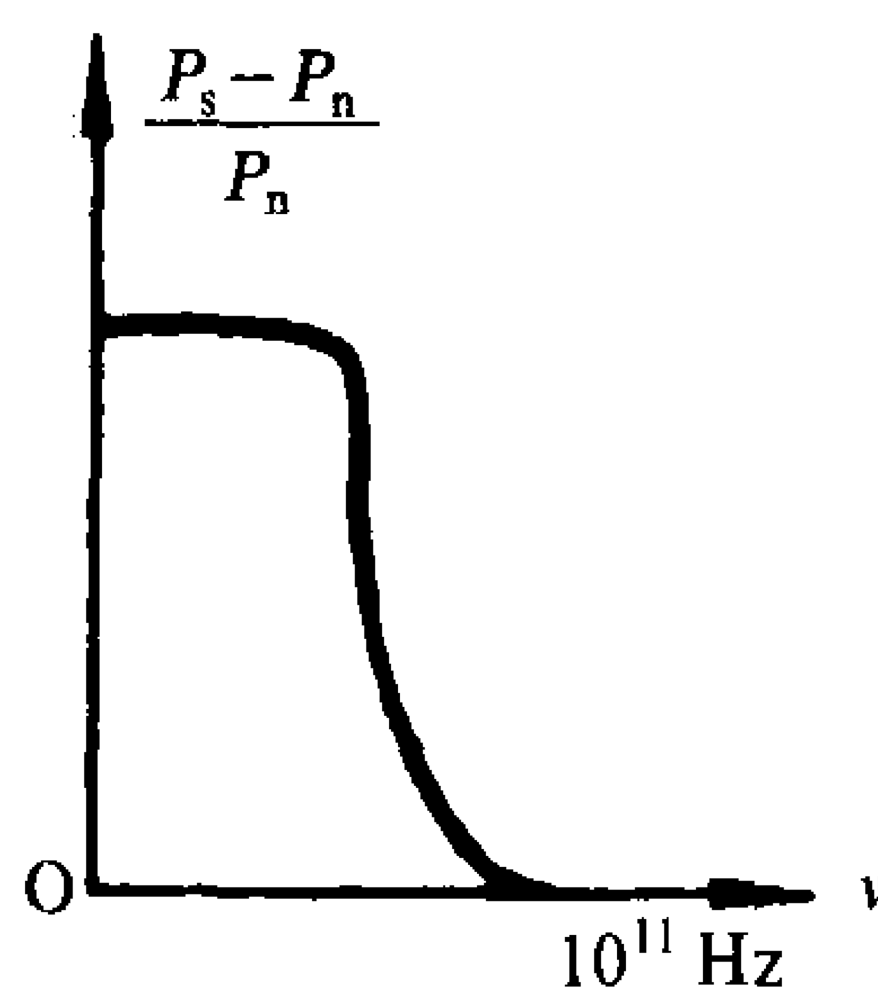


图 2-6　超导态与正常态金属反射系数之差随频率的变化

超导体微波吸收实验能够证实能隙的存在，并确定 E_g 的大小. 当 $T<T_c$ 时，甚至当 $T \to 0K$, 用电磁波辐照超导体，只要电磁波光子能量 $h\nu$ 等于或大于能隙值，就可以激发超导电子跃迁到能隙以上变为正常态电子. 由 $h\nu_0 = E_g$ 决定了跃迁发生的临界频率 ν_0, 当 $\nu < \nu_0$ 时超导体对辐照没有反应，当 $\nu \geqslant \nu_0$ 以后，超导体对电磁波突然产生强烈的吸收，形成陡直下降的吸收"边"，实验测得 $\nu_0 \approx 10^{-11}$ Hz(见图 2-6), 属于微波或远红外频段，据此计算的能隙值为 10^{-4} eV, 与前述推测相符.

第三章 超导电动力学

自 1911 年发现超导电性，20 多年间人们一直错误地把超导体归结为无阻的理想导体，直到 1933 年，迈斯纳揭示了超导体的另一基本属性——完全抗磁性，超导研究才达到新阶段．在超导转变热力学建立之后，迫切需要建立超导电动力学理论对超导体的电磁性质做出解释，这个理论应能同时说明零电阻和迈斯纳效应这两个基本特性．

1934～1935 年，伦敦兄弟在二流体模型基础上，建立了伦敦方程．不仅给于零电阻和迈斯纳效应统一的合理的解释，并成功地预言了磁场穿透现象．之后，伦敦还提出了超导是一种宏观尺度的量子现象的著名论断．为了纪念他在超导研究领域的卓越贡献，1957 年低温物理界设立了伦敦奖，表彰在低温物理方面取得杰出成就的人．

§3-1 二流体模型

1934 年，荷兰物理学家戈特和卡西米尔合作提出了简单的物理模型——"二流体模型"．在尚未弄清楚超导微观机制之前，二流体模型对引导人们更深入地认识超导现象的本质起了一定的作用．

二流体模型的要点有三：

(1)金属发生超导转变后，开始有一部分自由电子"凝聚"为超导电子，因而全部电子 (N) 划分为超导电子 (N_s) 和正常电子 (N_n) 两大类：

$$N=N_s+N_n$$

(2)超导电子在物性上与正常态电子有本质的不同，正常电子运动时受晶格散射，产生电阻；超导电子流是超导电子集体有序地运动，不受晶格散射，电阻为零.

(3)超导电子数 N_s 与温度有关，由实验给出

$$N_s = N\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right] \tag{3-1}$$

温度降低，正常电子“凝聚”为超导电子是一种从无序到有序的转变过程. 超导态有序度用

$$\omega(T)=\frac{N_s(T)}{N}$$

描述，当

$$T=0\,\mathrm{K},\quad N_s=N,\quad \omega(0)=1$$

$$T=T_c,\quad N_s=0,\quad \omega(T_c)=0$$

二流体模型仅仅是个唯象模型，虽然能解释一些超导现象，并不能从根本上解决问题，它是一个很粗糙的认识超导宏观现象的有用工具.

§3-2 伦敦方程

质量为 m，电荷为 e 的超导电子，由于不受阻力，在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下将不断加速，运动方程为

$$m\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t}=-e\boldsymbol{E}$$

超导电流密度

$$\boldsymbol{j}_s=-n_s e\boldsymbol{v}_s$$

其中 n_s 为超导电子数密度.

因为

$$\frac{\partial \boldsymbol{j}_s}{\partial t}=-n_s e\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t}$$

所以

$$\frac{\partial \boldsymbol{j}_s}{\partial t}=\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{E} \tag{3-2a}$$

此为伦敦第一方程，说明超导电流的时间变化率由电场决定．由于它是从无阻尼的运动方程推出，所以它概括了零电阻效应：在直流情况下，$\partial \boldsymbol{j}_s/\partial t=0$，从(3－2a)得超导体中 $\boldsymbol{E}=0$．根据二流体模型，总电流密度应由 $\boldsymbol{j}_s$ 和 $\boldsymbol{j}_n$ 两部分组成，$\boldsymbol{j}_n=\sigma\boldsymbol{E}=0$，所以超导体内只有无损耗的超导电流，将呈现无阻性质．但在交流情况下，$\partial \boldsymbol{j}_s/\partial t\neq 0$，$\boldsymbol{E}\neq 0$，所以 $\boldsymbol{j}_n\neq 0$，将发生交流损耗．

将(3－2a)代入麦克斯韦方程：

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$$

得

$$\nabla\times\left(\frac{m}{n_s e^2}\frac{\partial\boldsymbol{j}_s}{\partial t}\right)=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{m}{n_s e^2}\nabla\times\boldsymbol{j}_s+\boldsymbol{B}\right]=0$$

因而

$$\nabla\times\left(\frac{m}{n_s e^2}\boldsymbol{j}_s\right)+\boldsymbol{B}=\text{常矢量}$$

选取常矢量为零，即从符合伦敦第一方程和麦克斯韦方程的无穷多个解中，挑出

$$\nabla\times\left(\frac{m}{n_s e^2}\boldsymbol{j}_s\right)=-\boldsymbol{B} \qquad (3-2b)$$

这一特定方程来描述超导态，称为伦敦第二方程．它说明了超导电流与磁场的关系．下面我们将看到第二方程描写了超导体的完全抗磁性．为了简便，仍在稳态情况下讨论．如前所述，此时正常电流 $\boldsymbol{j}_n=0$，将超导电流的麦克斯韦方程

$$\mu_0\boldsymbol{j}_s=\nabla\times\boldsymbol{B}$$

代入伦敦方程(3－2b)，得

$$-\boldsymbol{B}=\frac{m}{n_s e^2\mu_0}\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B})$$

利用公式 $$\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B})=\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{B})-\nabla^2\boldsymbol{B}$$

得到 $$\boldsymbol{B}=\frac{m}{n_s e^2\mu_0}\nabla^2\boldsymbol{B}$$

令 $$\lambda^2=\frac{m}{n_s e^2\mu_0} \tag{3-3}$$

简化为 $$\nabla^2\boldsymbol{B}-\frac{1}{\lambda^2}\boldsymbol{B}=0 \tag{3-4}$$

这是常系数二阶齐次微分方程，这个方程要求在超导体内部 $\boldsymbol{B}$ 很快衰减为零，为直观起见，我们以一维情况为例进行分析.

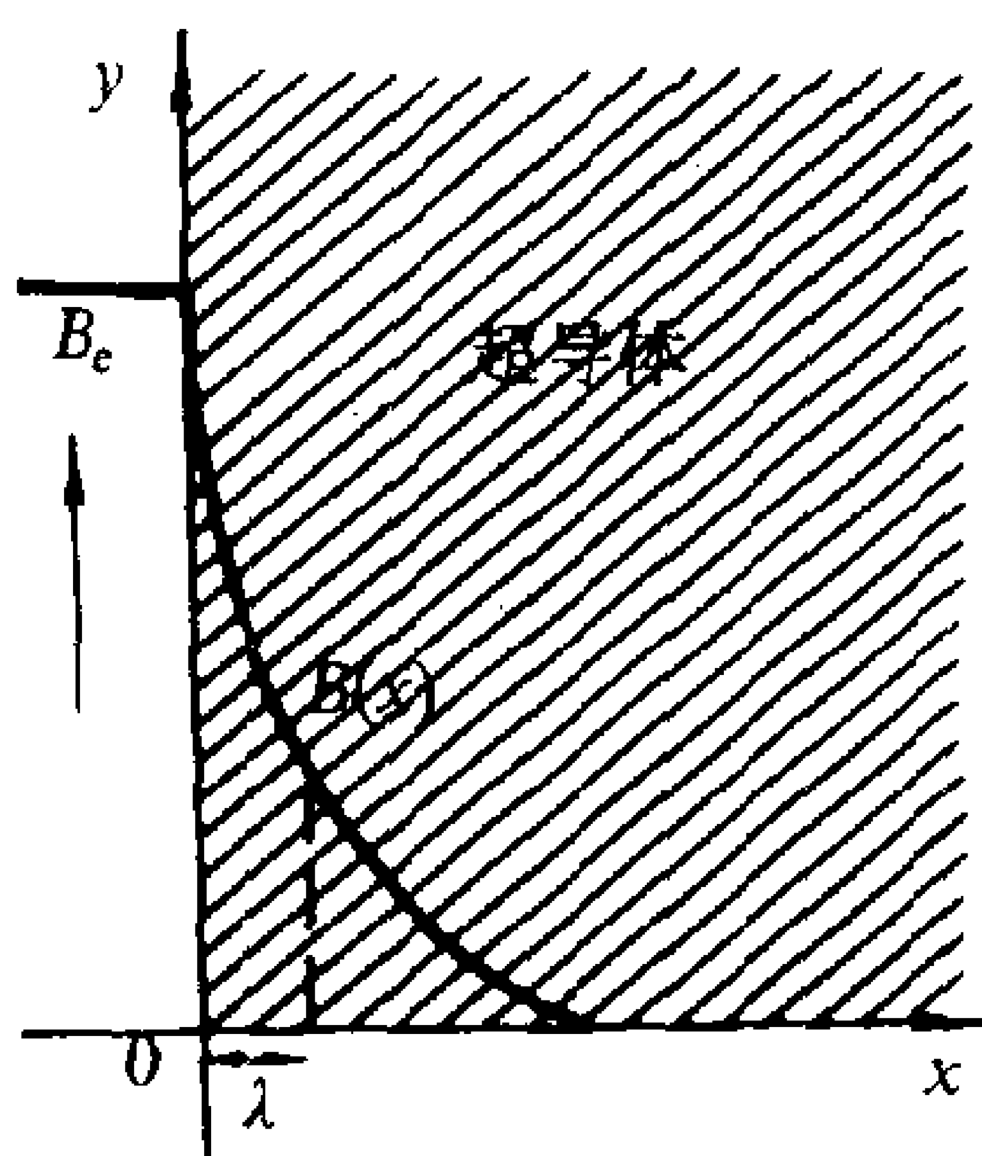


图 3-1(a) 超导体表层磁感应强度分布

假设超导体占据 $x>0$ 的半无限空间(见图3-1(a)). 在体外 $x<0$ 区域 $\boldsymbol{B}\equiv B_e\boldsymbol{j}$ 体内，磁感应强度的变化满足(3-4)，其一维形式为

$$\frac{d^2B_y(x)}{dx^2}-\frac{1}{\lambda^2}B_y(x)=0$$

边界条件: $$B_y(x)|_{x=0}=B_e=B_y(0)$$

解得 $$B_y(x)=B_y(0)e^{-x/\lambda} \tag{3-5}$$

当 $x=\lambda$ 时，$B_y(\lambda)=B_y(0)\dfrac{1}{e}$，磁场已衰减到原来的 1/e，在 x 大于几个 λ 后，磁场消失，$\boldsymbol{B}\to 0$. λ 因此定名为穿透深度，它大致

量度了磁场透入到超导体内的距离．由定义式(3-3)计算出 λ 大约在 $10^{-6}\sim10^{-5}$cm. 由于穿透层很薄，对一般宏观样品，可将穿透层略去，总体上讲超导体内部磁场为零，所以说伦敦第二方程概括了迈斯纳效应．值得注意的是，伦敦进一步指明磁场并不是绝对不能进入，而是在超导体表面大致为 λ 距离的薄层中，仍保留着明显的磁通没有排出体外，这是伦敦理论的重要预言，后为实验证实．图 3-1 (b) 描画了磁场穿透的立体示意图．

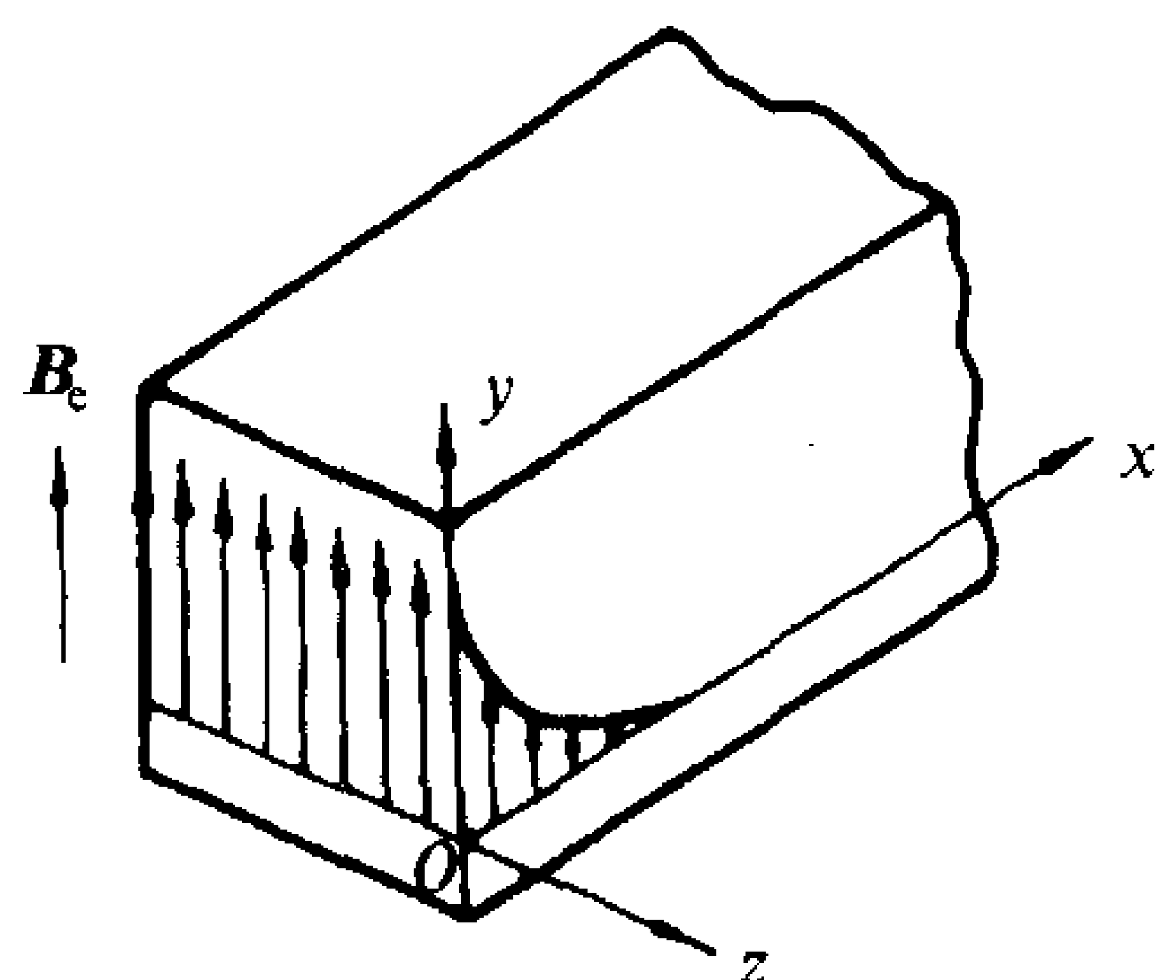


图 3-1(b) 表层穿透磁感应强度 $B_y(x)$ 在半无穷超导体内衰减示意图

既然在表面层内存在着衰减的磁场，由麦克斯韦方程知，这将产生诱导电流

$$\mu_0 \boldsymbol{j}_s = \nabla \times \boldsymbol{B}$$

将前面方程解(3-5)代入上式，知 j_s 仅存在 z 分量

$$J_{sz}(x) = -\frac{B_y(0)}{\mu_0 \lambda} e^{-x/\lambda} \tag{3-6}$$

电流沿负 z 方向流动，随着与表面距离增大而指数地衰减．(图 3-2)描画了该感生电流在表层衰减的立体示意图．

根据右手螺旋法则，表层超导电流的磁场在超导体内与原外磁场反向相消，故表层流动的超导电流屏蔽了外磁场，使之不能进入，这是形成迈斯纳效应的本质原因．

超导体作为一种特殊的电磁系统，应同时受麦克斯韦方程与伦敦方程的制约．下面列出超导体宏观电磁理论的基本方程:

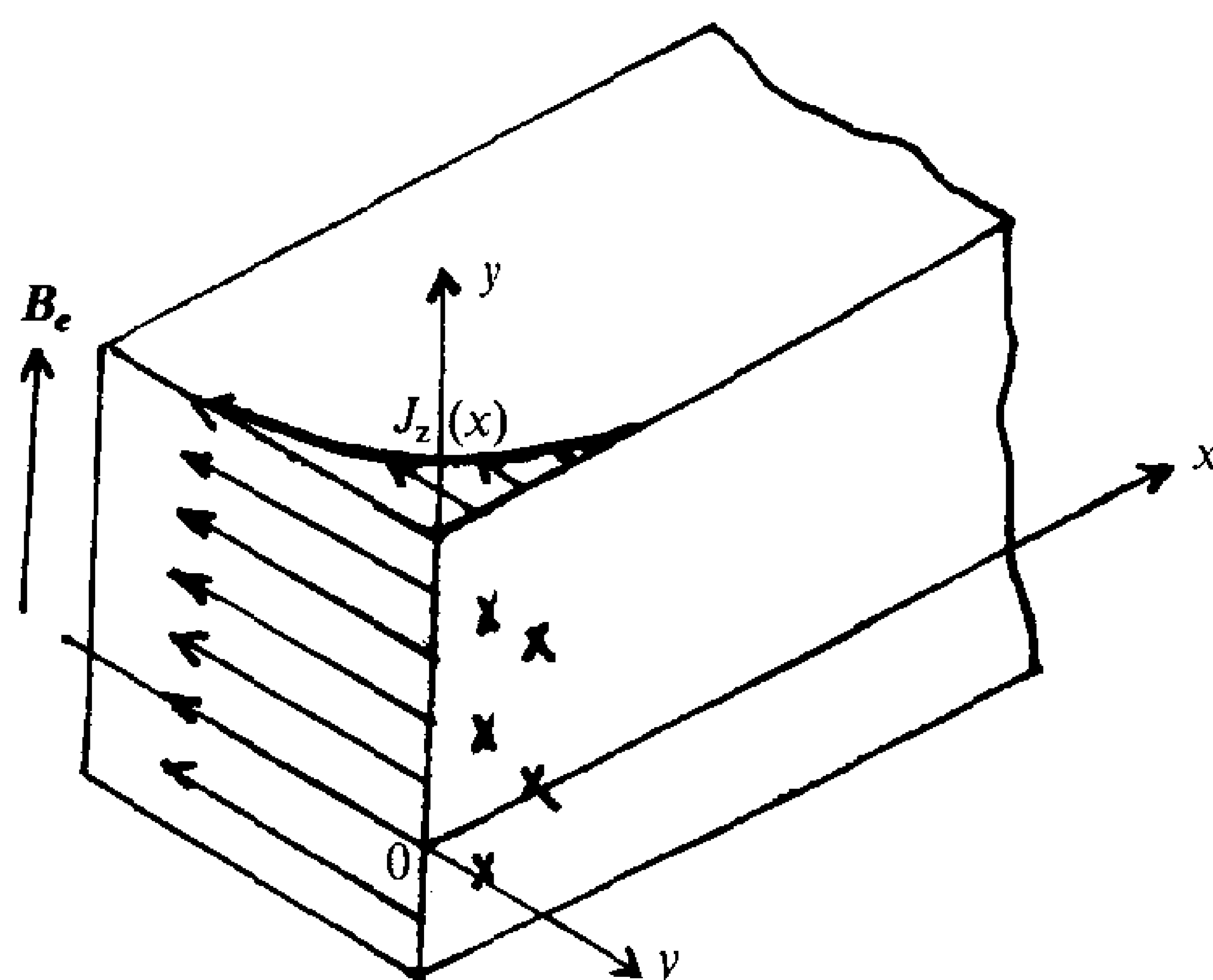


图 3－2　表层超导电流 $J_z(x)$ 在半无穷超导体内衰减示意图

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{H}=(\boldsymbol{j}_n+\boldsymbol{j}_s)+\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{D}=\rho,\qquad \boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0,\qquad \boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\boldsymbol{j}_n+\boldsymbol{j}_s)=0$$

$$\boldsymbol{j}_n=\sigma\boldsymbol{E}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{j}_s=\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{E}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{j}_s=-\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{B}$$

若利用矢势 $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$，在伦敦规范下:

$$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$$

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{A}=0\qquad(\boldsymbol{n}\text{为超导体表面法线方向})$$

可由伦敦第二方程得到

$$\boldsymbol{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{A} \tag{3-7}$$

这是伦敦第二方程式(3-2b)的矢势表示，与正常电子遵守的欧姆定律 $\boldsymbol{j}_n = \sigma \boldsymbol{E}$ 对照，可以看出正常电流需电场维持，超导电流由磁场维持．两者显示奇妙的对称性．

屏蔽电流的存在是以零电阻存在为必要条件的．比如，正常态金属在磁场中降温转变为超导态，如果电阻不为零，则屏蔽电流必然要衰减，磁场便会透入，就不会发生迈斯纳效应．在第一章我们明确了迈斯纳效应的独立性，即不能由 $R=0$ 自然导出，这里我们着重指出迈斯纳效应对零电阻效应的单向依赖性．出现迈斯纳效应，必然伴随有零电阻，因此，迈斯纳效应被认为是超导材料的判决性实验．

伦敦理论正确性的另一证明是，它揭示了穿透深度 λ 随温度 T 的变化关系，将 n_s 表达式(3-1)代入 λ 的定义式(3-3)，可得

$$\lambda(T) = \lambda(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2}$$

其中 $\lambda(0)$ 为 $T=0\,\mathrm{K}$ 时的穿透深度，如图 3-3，$\lambda(0)=\left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)^2$.

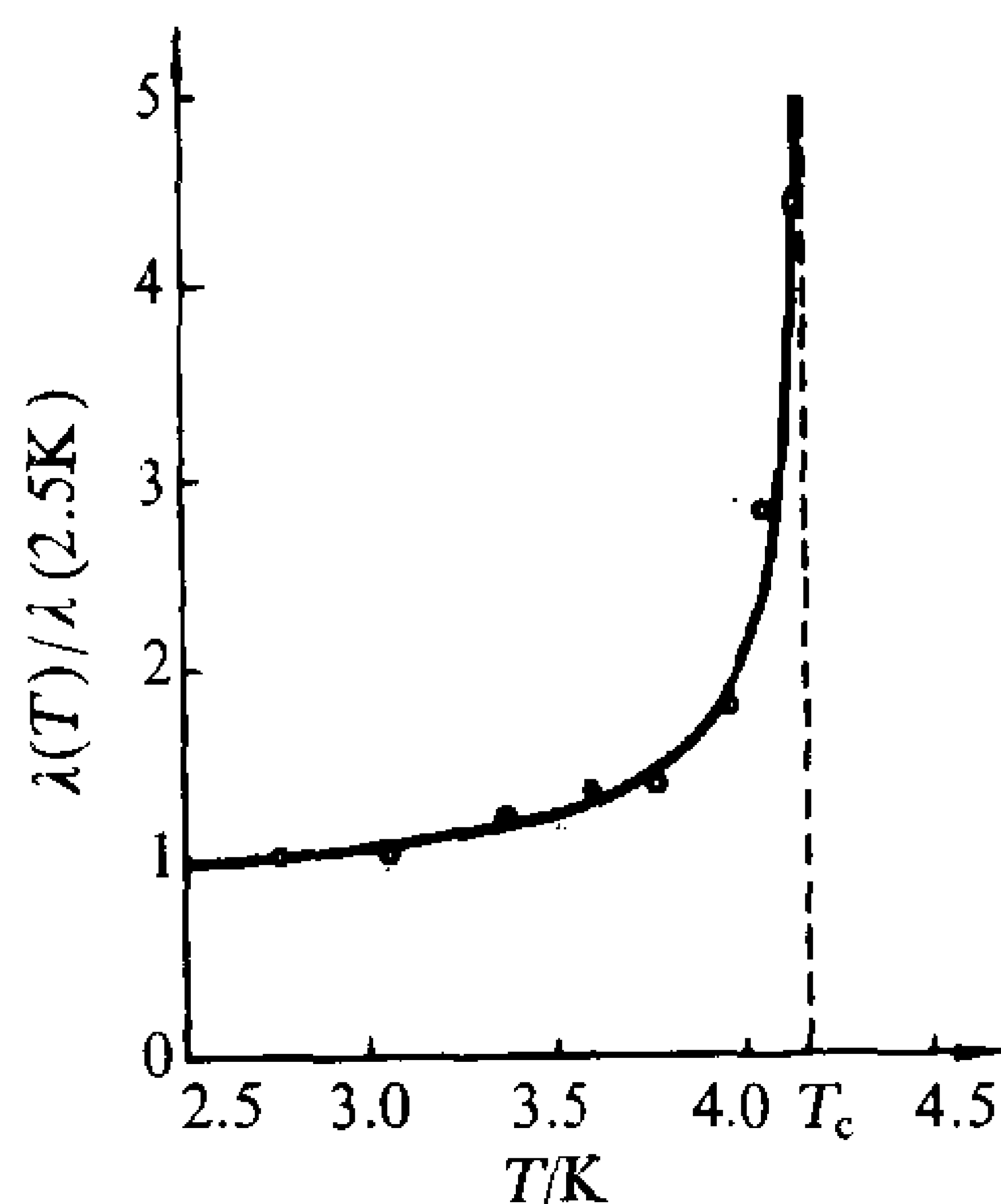


图 3-3　伦敦穿透深度 λ 与温度的关系

穿透深度与温度的依赖关系已为实验证明，大体趋势相符，但数值上 λ_L 比实验值小很多. 其原因将在§3-5 中进一步分析.

§3-3 超导体磁性质的两种描述观点

在电磁学中，我们知道物质磁性有分子电流观点和磁荷观点两种等效描述方法，它们的微观模型不同，但最后结论是相同的.

在超导热力学和电动力学中，我们也看到这样两种描述方式，称为负磁化强度观点和面屏蔽电流观点，下面我们把这两种观点对照如表 3-1.

表 3-1

	面屏蔽电流 j_s	负磁化强度 M
	将超导体本身磁性忽略不计	将超导体看成完全抗磁的磁介质
体内	$\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}=0$ $\boldsymbol{M}=0$ $(\mu=1,\quad \chi=0)$	$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})=0$ $\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}\neq 0$ $(\mu=0,\quad \chi=-1)$
表面	$\boldsymbol{j}_s\neq 0$	$\boldsymbol{j}_s=0$（表面超导电流为磁化电流 $\boldsymbol{j}_m\neq 0$)
体外	$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{B}_{外场}+\boldsymbol{B}_{屏蔽电流}$	$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_{外场}+\boldsymbol{H}_{负磁化}$

屏蔽电流观点认为超导体表面有磁场穿透，这在负磁化强度观点是不能理解的，实验证实了屏蔽电流的存在，因此屏蔽电流观点符合超导体实际，而负磁化强度观点只是一种有用的形式模型. 它把超流和分子电流同等看待，在分析磁化曲线、中间态等问题时比较方便. 切记不能把两种描述混杂一起使用：既考虑 j_s，同时又计入 $\boldsymbol{M}$.

§3-4 超导平板的磁场和电流分布

作为伦敦方程的应用，本节讨论超导平板的磁场和电流的分布，进一步认识迈斯纳效应产生的物理背景.

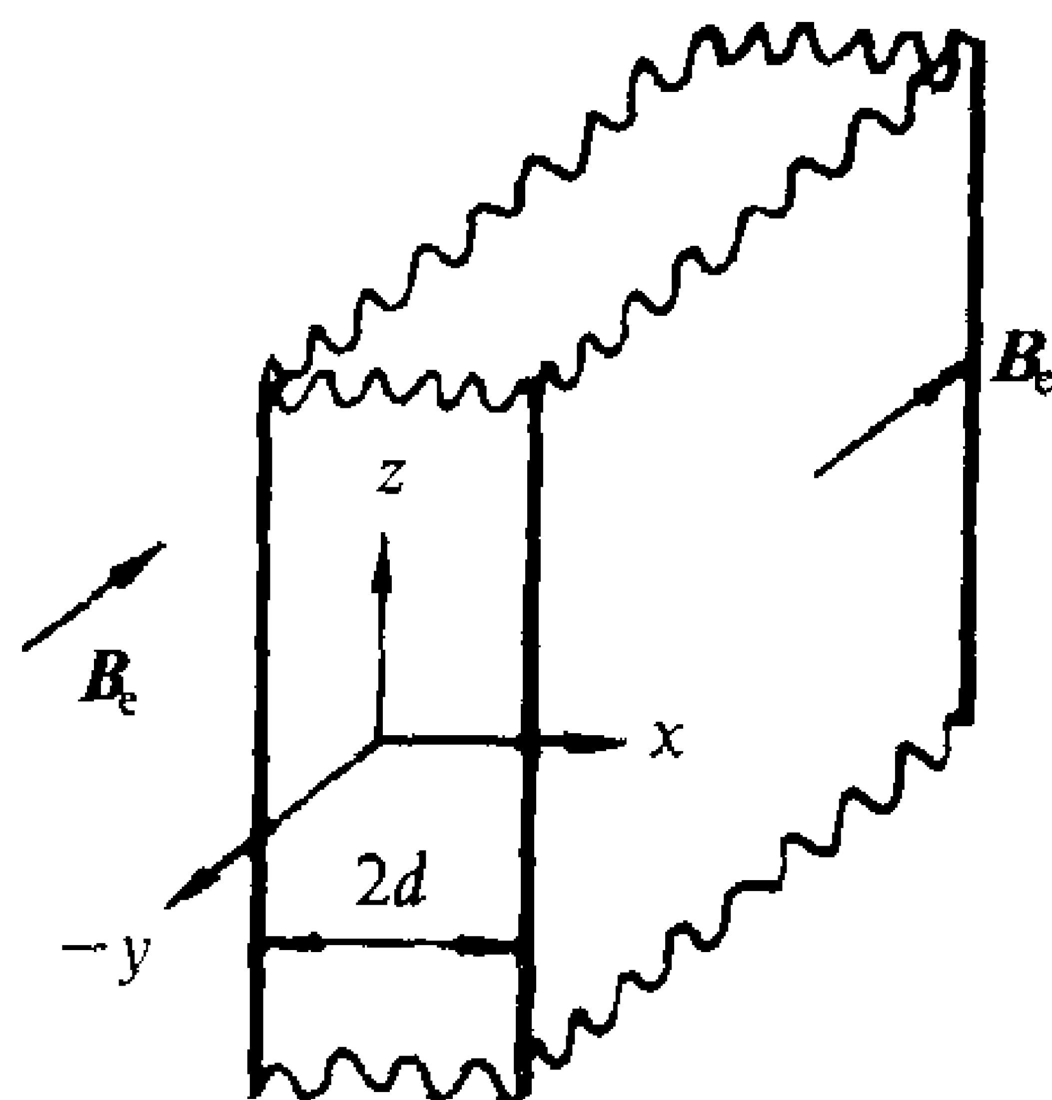


图 3-4 超导平板

如图 3-4，平板厚度 $2d$ 在 x 方向，y、z 方向平板无限. 外磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 沿 y 轴正方向，在超导体外：$\boldsymbol{B}=B_e\boldsymbol{j}$ 在超导体内，考虑对称性，它应仅是 x 的函数，分量表达为 $(0,B_y(x),0)$

从伦敦方程出发，式(3-4)化为

$$\frac{d^2B_y(x)}{dx^2}-\frac{1}{\lambda^2}B_y(x)=0$$

边界条件：　　　　$B(d)=B(-d)=B_e$

通解是：　　　　$B_y(x)=C_1e^{-x/\lambda}+C_2e^{x/\lambda}$

由边界条件得　　　　$C_1=C_2=\dfrac{B_e}{e^{d/\lambda}+e^{-d/\lambda}}$

于是得磁感应强度分布

$$B(x)=\frac{e^{x/\lambda}+e^{-x/\lambda}}{e^{d/\lambda}+e^{-d/\lambda}}=\frac{B_e\,\mathrm{ch}(x/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} \tag{3-8}$$

对于一般宏观样品，有 $d \gg \lambda$.

磁场将局限在表层，磁场分布可表为

$$B=\begin{cases} B_e \ e^{-(d-x)/\lambda}, & 0<x<d \\ B_e \ e^{-(d+x)/\lambda}, & -d<x<0 \end{cases} \tag{3-9}$$

根据麦克斯韦方程 $\nabla \times \boldsymbol{B}=\mu_0 \boldsymbol{j}_s$，板内电流分布

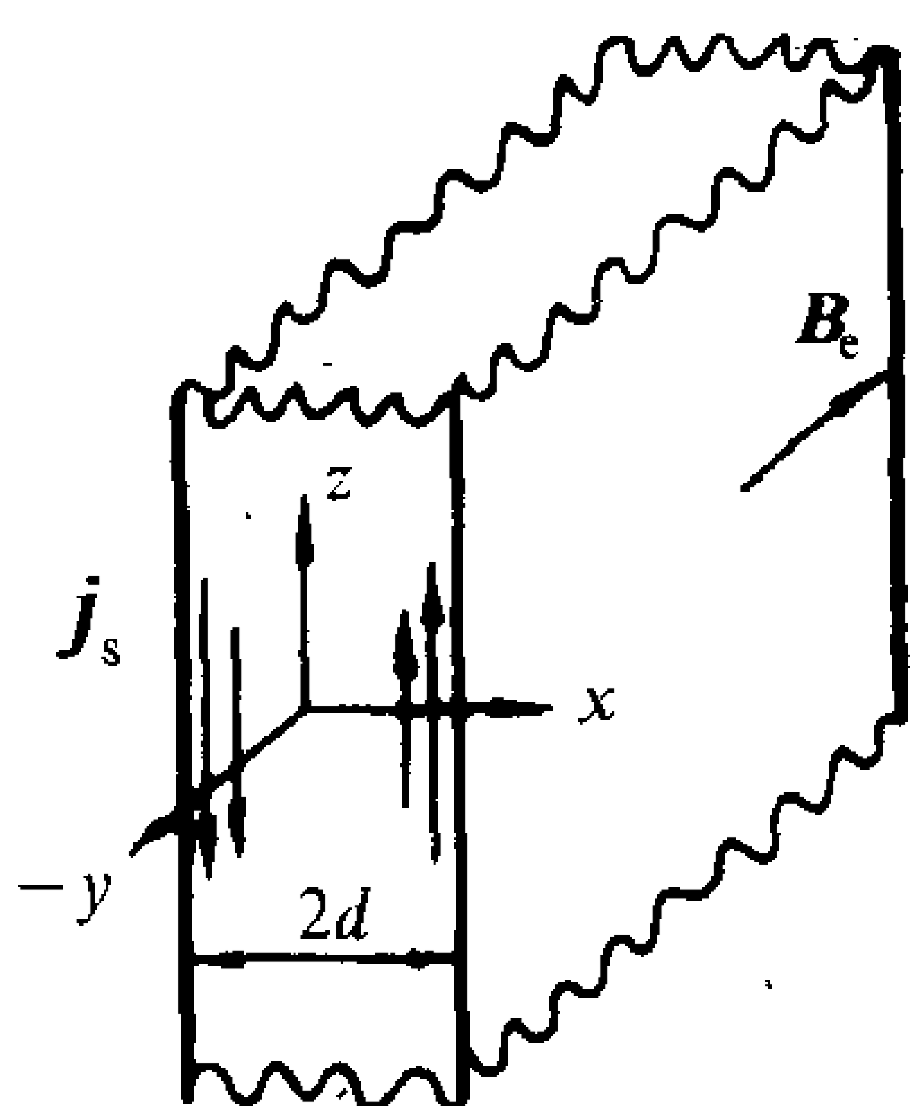


图 3-5 超导平板的表面电流

$$j_{sz} = \frac{B_e}{\mu_0 \lambda} \frac{e^{x/\lambda}+e^{-x/\lambda}}{e^{d/\lambda}+e^{-d/\lambda}}$$

$$= \frac{B_e}{\mu_0 \lambda} \frac{\mathrm{sh}(x/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} \tag{3-10}$$

当 $d \gg \lambda$，电流局限在表层(图 3-6)

$$j_{sz}=\begin{cases} \dfrac{B_e}{\mu_0 \lambda} \ e^{-(d-x)/\lambda}, & 0<x<d \\ \dfrac{-B_e}{\mu_0 \lambda} \ e^{-(d+x)/\lambda}, & -d<x<0 \end{cases} \tag{3-11}$$

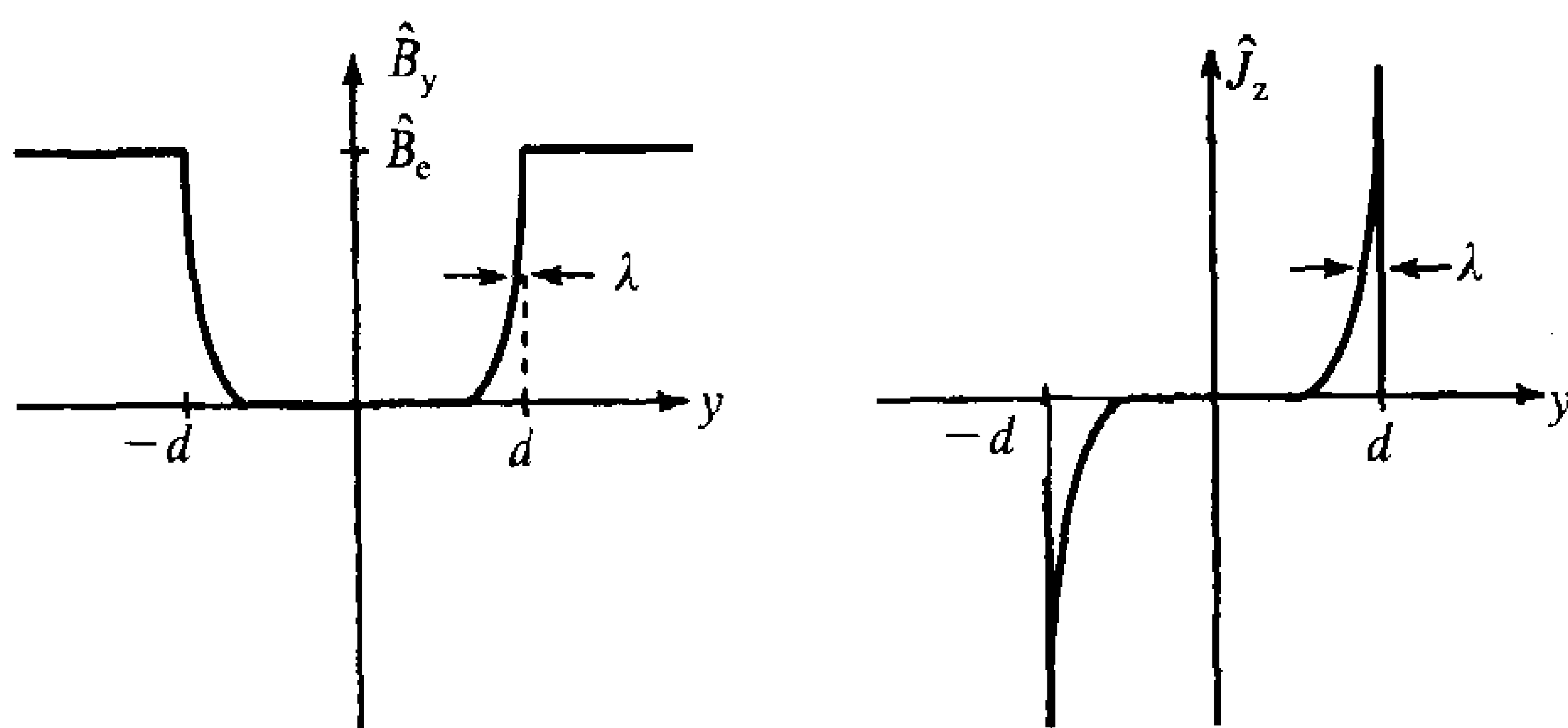


图 3-6 $d \gg \lambda$ 超导平板表层磁场及电流分布

从图 3-5，可以想见，电流在 d 区表层沿 z 方向流至无穷远折回后，在 $-d$ 区表层又沿 $-z$ 方向流至负无穷远，形成环流．用右手螺旋法则，显见超导体内由穿透层电流产生的磁场沿 $-y$ 方向，与外场 $\boldsymbol{B}_e$ 反向抵消．总磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 在表层衰减至使体内 $\boldsymbol{B}=0$，磁场仅分布于 $x=\pm d$ 附近大约 λ 的范围(图 3-6)．

§3-5　皮珀非局域理论

伦敦理论成功地解释了超导体的电磁性质但仍有很大局限性，与实验也存在较大差距．比如在伦敦方程中，超导电子密度与磁场及空间位置无关，因此它不能用于强磁场和非均匀导体的情况．再例如穿透深度 λ 理论计算值要比实验值小好几倍．

为了解决这个理论与实验的矛盾，英国物理学家皮珀从 1953 年开始仔细测量磁场穿透的深度以及深度 λ 值随样品纯度和温度的变化．他在纯锡中掺入铟杂质，然后测量 λ 随 I_n 杂质浓度的变化，得到 λ 与平均自由程 l 的依赖关系(图 3-7)．他发现杂质浓度增大(即电子平均自由程缩短)，磁场在超导体中的穿透深度 λ 也随之增大．这从伦敦理论考虑是无法解释的．因为 $\lambda_L^2=m/n_s e^2\mu_0$，$\lambda_L$ 的改变只由 n_s 决定，也就是说杂质的掺入只能通过改变 n_s 来影响 λ．但据二流体模型，n_s 的变化必然引起 T_c、H_c 参量的改变，但皮珀从实验上确认 T_c、H_c 基本没变，这说明杂质的掺入并没有引起 n_s 的变化，那么 λ 为什么会随杂质浓度(即电子平均自由程 l)而改变呢？

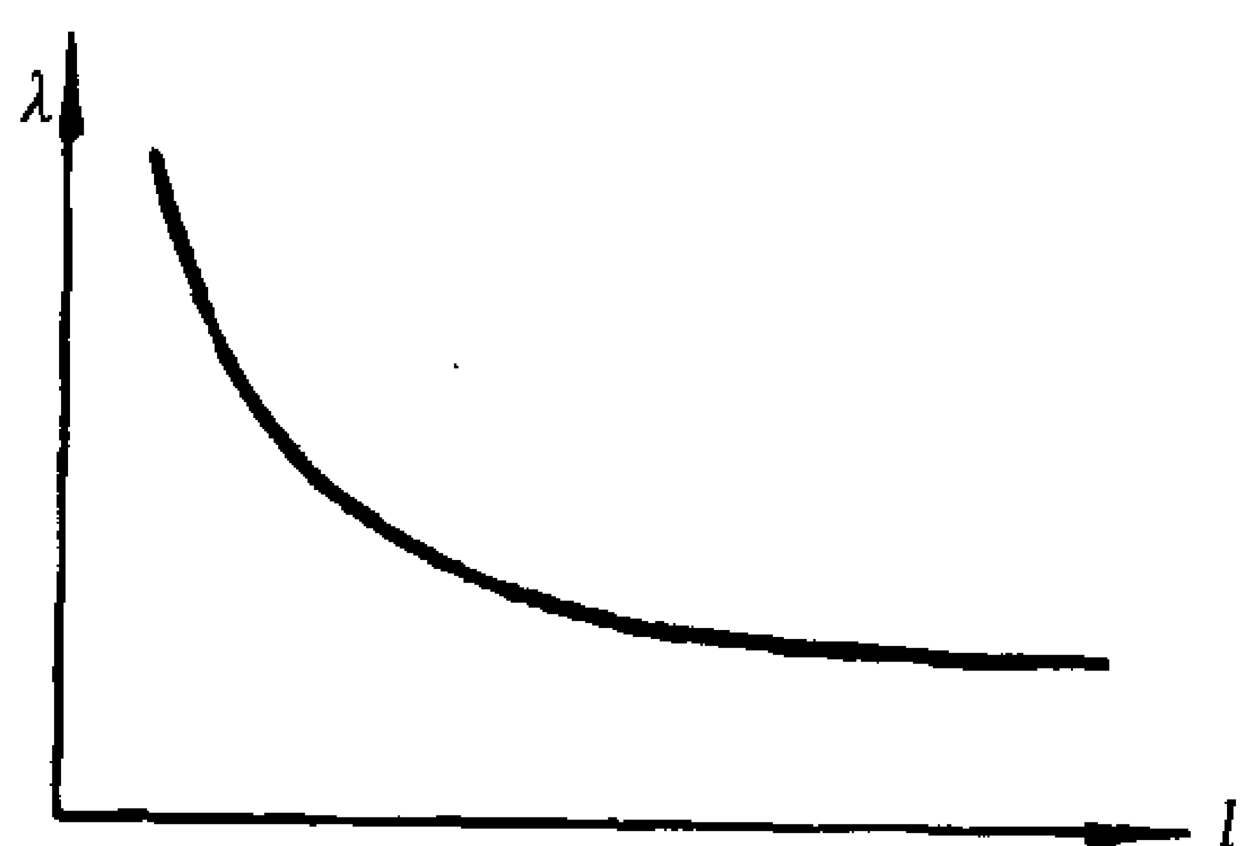


图 3-7　Sn 的穿透深度 λ 与电子平均自由程 l 的关系曲线

为了解释所谓“λ 困难”，皮珀对伦敦理论做了重大改进，他认为磁场引起有序度或超导电子密度的变化，并不限于磁场穿透层内，而是发生在更深一些的范围内，这种磁场影响的扩展叫做非局域效应．这个扩展后的距离用 ξ_P 标志，叫做相干长度．皮珀假设 ξ_P 代表超导电子相关联的距离，即发生在 $\boldsymbol{r}$ 点的某种扰动（例如磁场），不仅影响 $\boldsymbol{r}$ 处电子，而且对 $\boldsymbol{r}$ 点附近 ξ_P 范围内的电子都会产生影响，引起相应状态的变化．或者说 $\boldsymbol{r}$ 点的超导电子密度 n_s 不仅取决于该点磁场，而且要由 ξ_P 范围内各点的磁场来决定，对纯净的超导体，这个距离要大于 λ_L，约为 10^{-6} m，与实验值相符．

在上述分析的基础上，皮珀建立了皮珀方程，这是伦敦方程的非局域推广．他注意到（图 3-7）$\lambda - l$ 的关系与正常导体中趋肤效应受电子平均自由程的影响很相近，因此对照电导理论的非局域的欧姆定律

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{3\sigma}{4\pi l}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}')]}{R^4}\,\mathrm{e}^{-R/l}\quad(\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

又类比 $\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$ 与伦敦方程 $\boldsymbol{j}_s=-\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{A}$，皮珀用 $-\frac{n_s e^2}{m}$ 代替 σ，以 ξ_p 代替 l，于是得到 $\boldsymbol{j}_s$ 与 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 的非局域关系——皮珀方程：

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{-3a}{4\pi\xi_0}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')]}{R^4}\,\mathrm{e}^{-R/\xi_p}\tag{3-12}$$

其中

$$a=\frac{n_s e^2}{m}=\frac{1}{\lambda^2\mu_0}$$

式中引入 ξ_0 表示纯净超导体的相干长度，称为本征相干长度，而 ξ_P 称为皮珀相干长度，大小与杂质有关．从方程看出，某一点 $\boldsymbol{r}$ 的电流密度是由围绕该点 ξ 距离内 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 的积分值决定，而不再是点点对应的局域关系．将皮珀方程与麦克斯韦方程联立，

加上边界条件,原则上可求出超导体的磁场和电流分布. 由皮珀方程得到的主要结果如下:

为了说明实验中杂质浓度对 λ 的影响,皮珀首先假设

$$\frac{1}{\xi_P}=\frac{1}{\xi_0}+\frac{1}{l}$$

由此看出,ξ_P 随 l 减小而减小,此式满足下列条件:

当 $l \ll \xi_0$ 时,$\xi_P \approx l$ (脏极限)

$l \gg \xi_0$ 时,$\xi_P \approx \xi_0$ (净极限)

(1) $\xi_P \approx l \ll \lambda$ (脏极限或称伦敦极限)

若 ξ_P 很小(杂质较多),小到 $\xi_P \ll \lambda$,则穿透深度内,$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 相对变化缓慢,而方程中指数因子 e^{-R/ξ_P} 很快衰减,积分贡献主要来自 ξ_P 尺度内,在 ξ_P 尺度上,可把 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 作为常数提出积分号外:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\approx -\frac{3a}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\int 4\pi R^2 \mathrm{d}R\, R_i R_j \frac{e^{-R/\xi_P}}{R^4}\delta_{ij}$$

$$=\frac{-a}{\varepsilon_0}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\int_0^{\infty}\mathrm{d}R e^{-R/\xi_P}$$

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})=-a\frac{\xi_P}{\xi_0}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$$

$\left(\text{其中利用了 } R_x^2=R_y^2=R_z^2=\frac{R^2}{3}\right)$

这时方程变为局域方程,凡是满足这个定域条件的超导体叫做伦敦超导体. 与伦敦方程相比,多了因子 ξ_P/ξ_0,于是皮珀重新定义了穿透深度

$$\lambda_P=\lambda_L\left(\frac{\xi_0}{\xi_P}\right)^{1/2}$$

这就解释了伦敦理论无法解释的实验事实:杂质浓度增加(即 ξ_P减小),穿透深度增加. 任一超导体随 $T\to T_c$,λ 迅速增大,所以

一切超导体在足够靠近 T_c 时都成为伦敦超导体.

(2)$\xi_P \approx \xi_0 \gg \lambda$(净极限即 $l \to \infty$ 的超导体)

对应这种情况,在 ξ_P 尺度上,$\boldsymbol{A(r)}$ 不能看成常数,但磁场透入 λ 为很薄一层,即 $\boldsymbol{A(r)} \neq 0$ 的区域很小,皮珀按无限大平板的特殊情况,计算得:

$$\lambda_P = \lambda_\infty = \left[\frac{\sqrt{3}}{12\pi}\ \xi_0 \lambda_L^2\right]^{1/3}$$

对大部分纯超导体,$\xi_0 \sim 10^{-4}$ cm, $\lambda_L \sim 10^{-6}$ cm 代入上式计算得 λ_P 比 λ_L 大,与实验值相符(见表 3-2). 皮珀理论中引入的 ξ_0、ξ_P 及非局域性概念,在以后微观理论的发展中起了重要的作用.

表 3-2 几种元素超导体的穿透深度和相干长度

元素	$\xi_P/10^{-8}$m	$\lambda_P/10^{-8}$m	$\lambda_L/10^{-8}$m	λ(实验)$/10^{-8}$m
Sn	21	5.25	3.5	5.1
Al	160	5.3	1.6	4.9
Nb	3.8	4.5	3.9	4.4

§3-6 强磁场中的几何效应:中间态

我们已经知道:当外磁场 H 达到 H_c 时,超导体会整体地突然转变为正常态. 但实际上,这种现象只在特殊情况下才会发生. 例如轴线平行于均匀磁场的细圆柱体;而任意几何形状的样品放置在磁场中,样品本身将改变原磁场的均匀分布,产生"退磁"效应,致使超导体在外场小于 H_c 时已有部分区域的磁场超过了临界磁场,转变成正常态,而其余部分仍小于 H_c 故维持超导态. 因而超导体内部会出现超导区和正常区共存的结构. 超导体的这种状态称为中间态.

历史上曾采用磁荷观点分析介质的磁化,磁介质内部磁场

$$\boldsymbol{H}_i = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}' \tag{3-13}$$

$\boldsymbol{H}_0$ 为外加磁场，$\boldsymbol{H}'$为介质磁化的退磁场．退磁场

$$\boldsymbol{H}' = -\delta \boldsymbol{M} \tag{3-14}$$

δ 为退磁因子，取值由样品的几何形状决定，负号表示退磁场与外磁场方向相反．在超导体内部，由于完全抗磁性，$\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}_i+\boldsymbol{M})=0$ 得 $\boldsymbol{H}_i=-\boldsymbol{M}$代入(3-14)、(3-13)：

$$\boldsymbol{H}_i = \frac{\boldsymbol{H}_0}{1-\delta} \tag{3-15}$$

因为 $0 \leqslant \delta \leqslant 1$，所以 $\boldsymbol{H}_i \geqslant \boldsymbol{H}_0$，且 $\boldsymbol{H}_i \parallel \boldsymbol{H}_0$，与一般磁介质不同，超导体的抗磁性使其内部磁场 $\boldsymbol{H}_i$超过了外场 $\boldsymbol{H}_0$，而一般磁介质内部磁场总是小于外加磁场的．表 3-3 列出几种特殊形状样品的退磁因子．

表 3-3　退磁因子 δ

形状	外磁场取向	δ	赤道磁场 H_{eq}
球	任意	1/3	$3H_0/2$
圆柱体	// 轴	0	H_0
圆柱体	⊥ 轴	1/2	$2H_0$
无限大平板	// 板面	0	H_0
无限大平板	⊥ 板面	1	∞

将半径为 R_0 的超导球置于均匀外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 中，由于完全抗磁性磁通被排出，引起超导球周围磁场畸变(图 3-8a)．根据磁标势 φ 的拉普拉斯方程及$\boldsymbol{H}=-\nabla\varphi$ 解出

球内：$\boldsymbol{H}_i = \dfrac{3}{2}\boldsymbol{H}_0$

$$\text{球外：}\quad \boldsymbol{H}_e = \boldsymbol{H}_0 + \frac{H_0 R_0^3}{2}\nabla\left(\frac{\cos\theta}{R^2}\right) \tag{3-16}$$

上式表明，球内的宏观场是均匀场，超导态由基本关系 $\boldsymbol{B}_i=0$决定($\boldsymbol{H}_i=-\boldsymbol{M}$)；球外的宏观场是外场 $\boldsymbol{H}_0$ 加上一个偶极场(参看郭

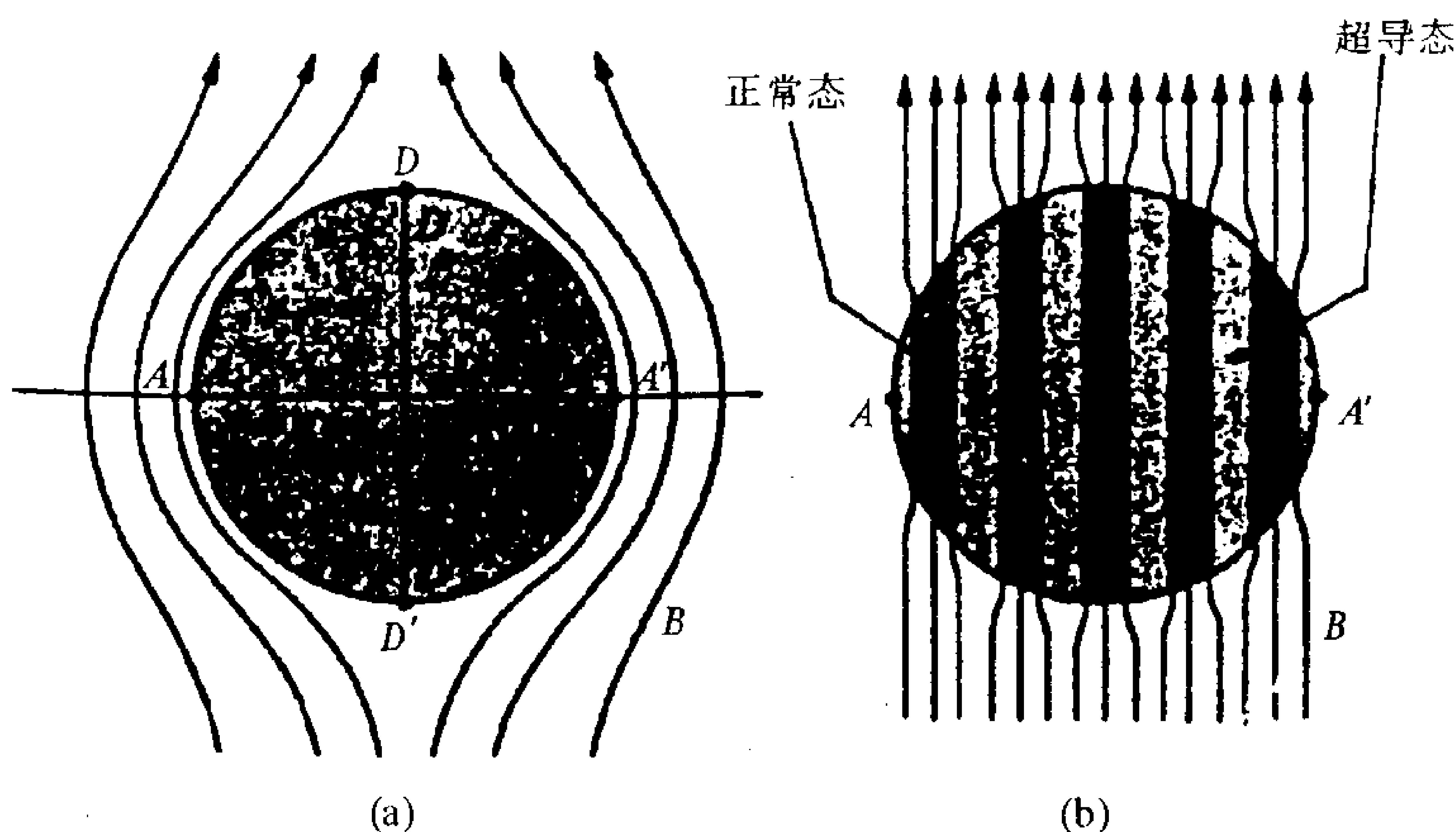


图 3-8 (a) $H<\frac{2}{3}H_c$ 球体处于超导态时的磁场分布

(b) $\frac{2}{3}H_i<H<H_c$ 球体处于中间态时的磁场分布

硕鸿《电动力学》97页）. 展开(3－16)第二项,可知边界处($R=R_0$)球面点 H 的切向分量为

$$H_\theta=\frac{3}{2}H_0\sin\theta \tag{3-17}$$

法线分量 $H_n=0$, 所以超导态时, 由于迈斯纳效应, 赤道附近($\theta=90°$)磁力线密集, 两极附近($\theta=0$)磁场约等于零.

由(3－17)还不难看出, 只要外磁场 H_0 稍高于 $2H_c/3$, 赤道附近磁场就会超过 H_c, 因而在

$$\frac{2}{3}H_c<H_0<H_c$$

范围内, 当磁场加大时, 赤道磁场首先达到 H_c, 使磁力线进入球内, 这样即使 $H_0<H_c$, 超导球内部有可能局部区域已达到临界磁场而脱离超导态, 但并不可能整个球体都转变为正常态, 否则与 $H_0<H_c$ 矛盾. 1937 年, 朗道提出了分层模型来描述中间态, 其主

要特征是正常区和超导区形成相间交错的薄层结构(图 3-8b)，以保证正常区 $H>H_c$，使体系的自由能最小.

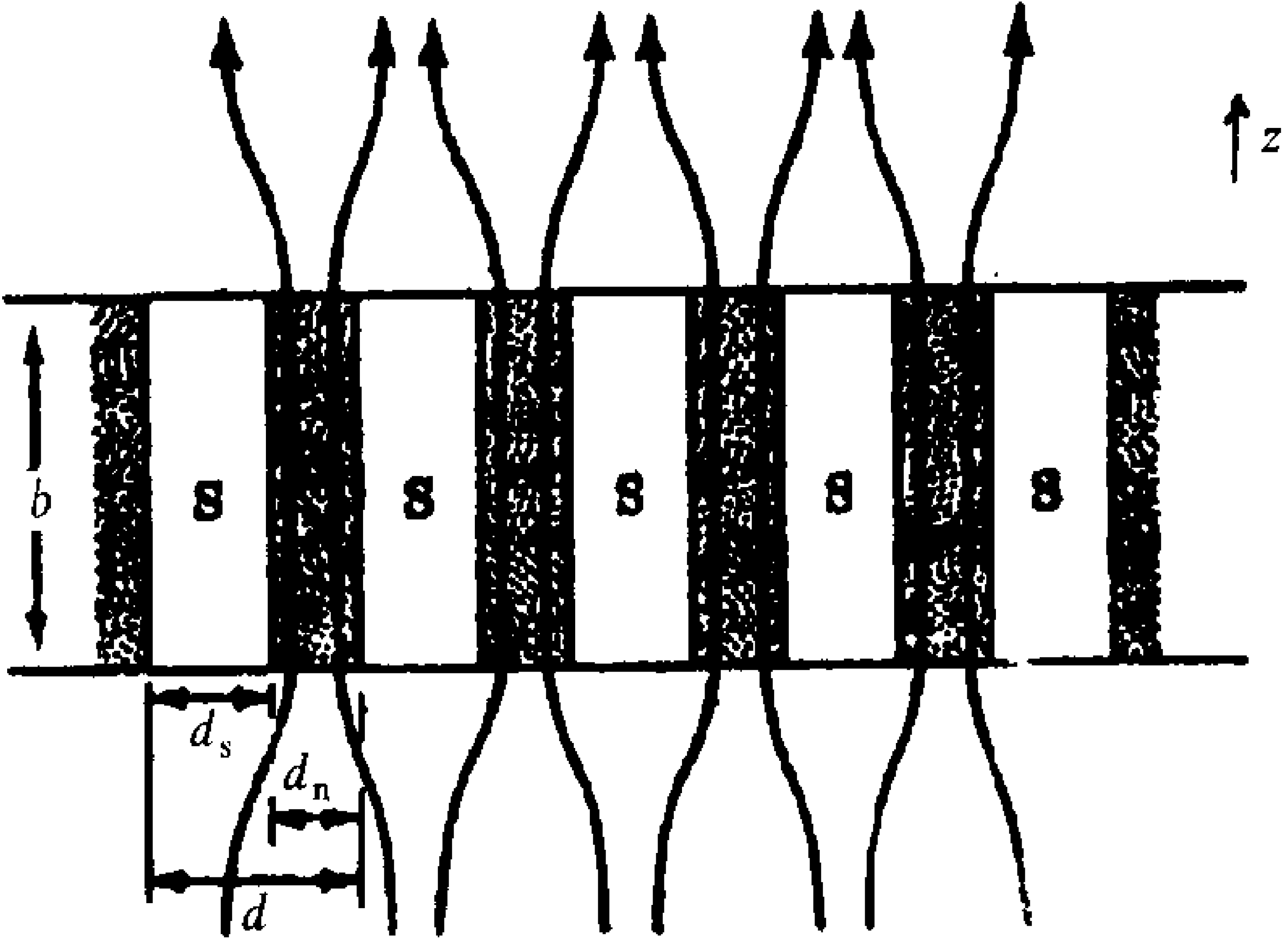


图 3-9 中间态平板 N, S 相间的薄层结构

图 3-9 是垂直外磁场的无限大平板的中间态结构，厚度为 b，N 区和 S 区形成分层结构，阴影区为 N 区. 正常区磁力线平行 z 轴，因为 $\nabla\cdot\boldsymbol{H}=0$, $\nabla\times\boldsymbol{H}=0$，所以 $\bar{H}$ 是常量，在整个 N 区等于 H_c，在超导区 $H=0$. 设 S_0 为平板的表面积，则超导区域所占比例 $m=\dfrac{d_s}{d_s+d_n}$ ，板外总磁通量应与板内总磁通相等.

$$S_0H_0=S_0(1-m)H_c \qquad (m=1-H_0/H_c) \tag{3-18}$$

这说明超导区相对比例 m 是一个固定值，因此对一个确定样品来说，所分层数自然也是固定的.

一般讲，当 $H_0<(1-\delta)H_c$ 时，样品处于超导态. 当 $H_0>H_c$ 时，为正常态；当 $(1-\delta)H_c<H_0<H_c$ 时，为中间态. 利用毕特图案技术实验观察中间态，如图 3-10 所示，这表明朗道模型能够代表实际观测到的某种中间态结构，但还是过于粗糙简化，一般样品的实际中间态结构要复杂得多.

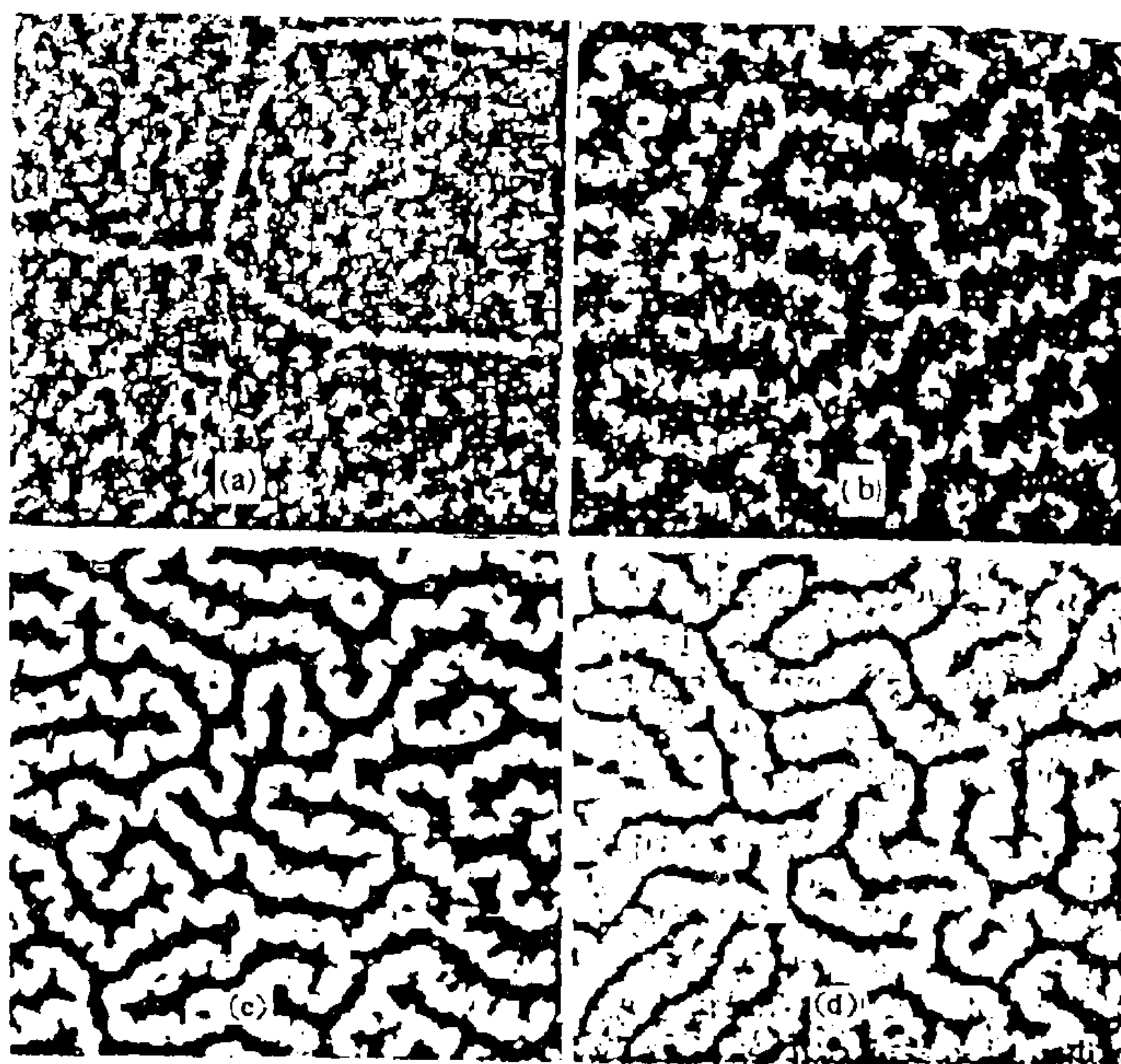


图 3-10 用毕特图案技术观察到的几种中间态微观结构

第四章　金兹堡-朗道方程

1950 年金兹堡和朗道在朗道的二级相变理论的基础上，综合了超导体的电动力学、量子力学和热力学性质，建立金兹堡-朗道方程(即 G-L 方程)来描述超导电现象. 由于 G-L 理论的前提是凭借洞察力和物理直觉作出的特定假设，并不说明其微观机制和量子力学根源，因此 G-L 理论与伦敦理论一样都是唯象理论.

在 G-L 理论中，n_s、λ、ξ 等物理量不仅是温度的函数，而且还考虑了它们随空间位置的变化，从而可以描述更多的超导现象，例如正常区和超导区共存的中间态及第二类超导体等. 因此 G-L 理论比伦敦理论更为完善，正如前面指出的，后者仅适用于弱场下均匀性质的超导体.

值得提出的是，G-L 理论是在历史上两次重要推进之后，才有了稳固的立足基础. 其一是 1957 年阿布里柯索夫求解 G-L 方程，成功地预见了第二类超导体混合态的周期性磁通结构. 其二是1959 年戈尔柯夫证明了 G-L 理论是 BCS 微观理论的直接结果，明确了唯象的 G-L 方程有效性范围以及唯象参数的物理意义，因而展示 G-L 理论的合理性. 从此 G-L 理论作为解释超导电性的有力工具而被广泛采用.

§4-1　G-L 方程的建立

第一假设: 超导电子的行为由有效波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 来描写，

$$|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = n_s(\boldsymbol{r})$$

即超导电子密度，

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sqrt{n_s(\boldsymbol{r})}\,e^{i\varphi(\boldsymbol{r})} \tag{4-1}$$

其中 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 为相位．对于正常相：$\psi(\boldsymbol{r})=0$．

在这里，$\psi(\boldsymbol{r})$ 与量子力学波函数有相似之处，但它描述宏观超导系统的整体状态，即系统中大量的质量为 m^*，电荷为 e^* 的电子都"凝聚"在同一量子态上，因此超导态只用一个统一波函数描写．在第一假设的图象中，实际已确认超导是一种宏观量子现象．由(4-1)描述的长程序说明超导体内任意两点的 ψ 值是相关的，但 $\psi(\boldsymbol{r})$ 并不直接由薛定谔方程决定．

第二假设：$\psi(\boldsymbol{r})$ 是标志系统有序化程度的序参量，其值由自由能密度 f 在平衡态取极小值决定．超导态与正常态自由能之差可以展开为 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 的幂级数．

零场下，在临界点 T_c 附近，$n_s=|\psi(\boldsymbol{r})|^2\to 0$，展开式保留到第二项：

$$f_s(0,T)-f_n(T)=\alpha(T)|\psi|^2+\frac{1}{2}\beta(T)|\psi|^4+\cdots \tag{4-2}$$

在磁场 $\boldsymbol{H}$ 给定的情况下，α、β 是仅依赖于温度 T 的唯象参量，它们由平衡条件

$$\frac{\partial f}{\partial n_s}=0$$

决定，于是，

$$n_s=\frac{-\alpha(T)}{\beta(T)}>0 \qquad (T<T_c) \tag{4-3}$$

将(4-3)代入(4-2)，得

$$f_n(T)-f_s(0,T)=\frac{1}{2}\frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)} \tag{4-4}$$

当外场 $\boldsymbol{H}=0$ 时，$g=f-\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}=f$，将(4-4)与凝聚能定义式(2-4)比较，有

$$\frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)}=\mu_0 H_c^{\,2}(T)>0 \tag{4-5}$$

最后，由(4－5)与(4－3)联立，得出：

$$\alpha=-\frac{\mu_0 H_c^2}{n_s} \quad <0 \tag{4-6a}$$

$$\beta=\frac{\mu_0 H_c^2}{n_s} \quad >0 \tag{4-6b}$$

当温度低于 T_c 不多时，可将 $\alpha(T)$ 在 T_c 点展开为 $(T-T_c)$ 的级数，只取前两项．从(4－6a)看出，当 $T=T_c$ 时，$\alpha(T_c)=0$ 因此有：

$$\alpha(T)=(T-T_c)\left(\frac{\partial \alpha(T)}{\partial T}\right)_{T=T_c} \tag{4-7a}$$

对于更高次项系数 $\beta(T)$，可只保留第一项：

$$\beta(T)\approx\beta(T_c) \tag{4-7b}$$

将(4－7a)(4－7b)代入(4－5)有

$$H_c(T)\propto(T_c-T) \tag{4-7c}$$

另一方面，从经验公式 $H_c(T)=H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$，分解因式得

$$H_c(T)\approx\frac{2H_c(0)}{T_c}(T_c-T)\propto(T_c-T)$$

结果与(4－7c)一致．由此可见，上述对 T_c 附近超导体的描述是符合实际的．

下面讨论存在磁场的情况，我们选取 H、T 为独立变量，这在实验上比较有利．对于多数实验，不可能直接控制 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$，往往通过螺线管中的外电流控制磁场 $\boldsymbol{H}$，与此相应，需采用吉布斯自由能 g 为平衡态的特征函数进行讨论．

根据热力学定义 $g=f-\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}$ 及超导体在磁场中附加的内能，可将(4－2)改写为

$$g_{SH}=g_n(T)+\alpha|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4+f_{kin}+f_{mag}-\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}_e \tag{4-8}$$

其中 $g_n(T)$ 等于零场时的 $f_n(T)$，表示同一温度下材料正常态的自由能，注意正常态吉布斯自由能一般与磁场无关．可加大磁场至临界磁场而得到正常态．假设外磁场为均匀磁场 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_e$．

第二、三项对应于超导相变有序化的贡献．

第四、五项是考虑外加磁场后新加入的两项．f_{kin} 为动能项，在物理上对应于超导体的载流状态，描述超导电流以及 ψ 的空间变化对自由能的贡献，与薛定谔方程中的动能项具有相似的形式：

$$\frac{1}{2m^*}\left|-\mathrm{i}\hbar\nabla\psi(\boldsymbol{r})\right|^2$$

根据电动力学，磁场中运动的电子能量应换成正则形式

$$-\mathrm{i}\hbar\nabla \to -\mathrm{i}\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$$

因此

$$f_{kin}=\frac{1}{2m^*}\left|\left[-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{4-9a}$$

f_{mag} 为磁能项，表示磁通被排斥引起的磁场能量的变化，注意超导体内的总磁感应强度 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 应是感应超导电流产生的 $\boldsymbol{B}_{ind}$ 与外场在体内引起的 $\boldsymbol{B}_e=\mu_0\boldsymbol{H}_e$ 两部分之和（图 4-1）

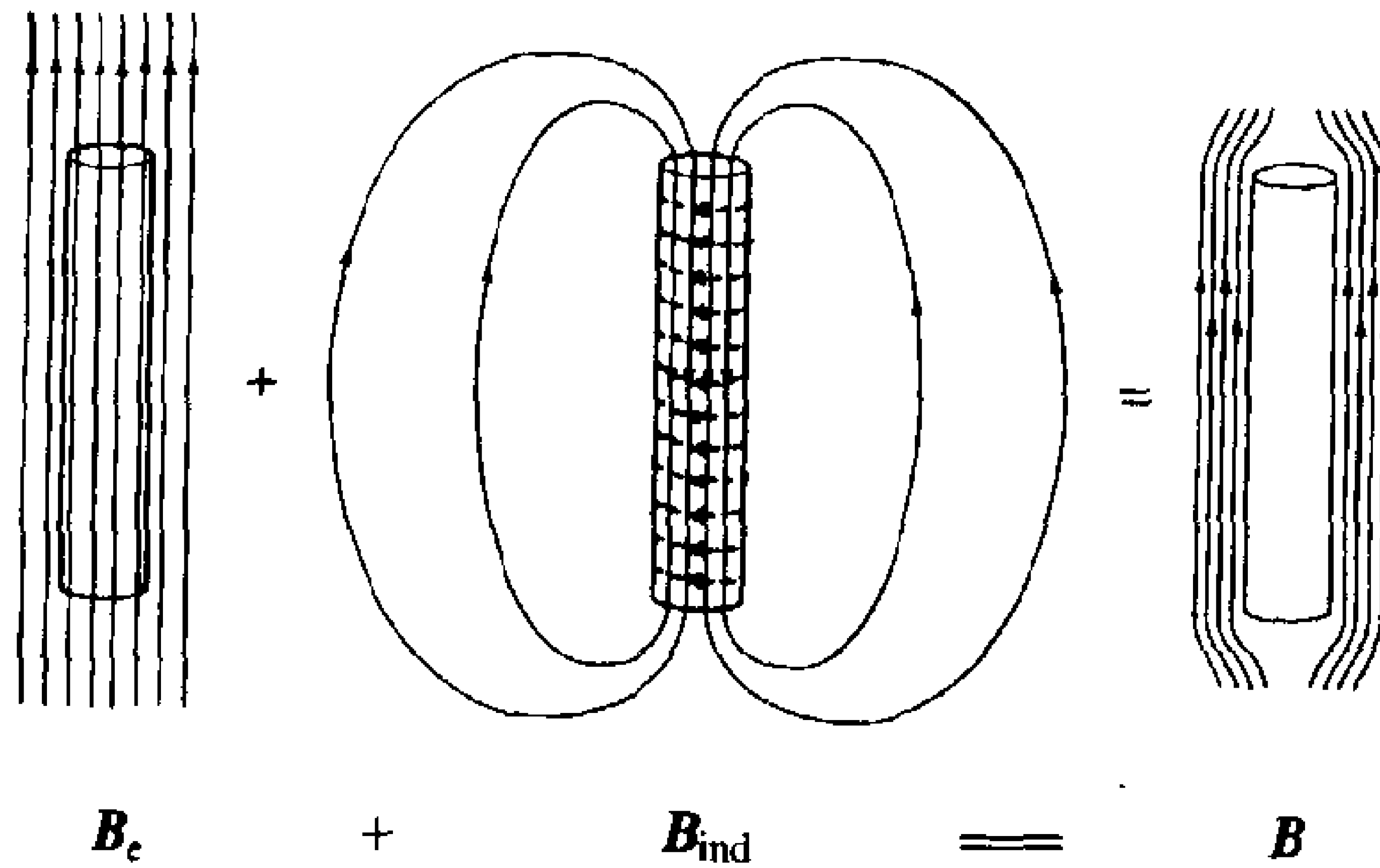


图4-1　外磁场中超导柱体磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的分布

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{B}_{ind}(\boldsymbol{r})+\boldsymbol{B}_e$$

$$f_{mag}=\frac{\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})^2}{2\mu_0} \tag{4-9b}$$

f_{mag} 为超导体内磁能密度的贡献．将(4-9a) (4-9b)代入(4-8)，超导态自由能表达式为

$$g_{\text{SH}}=g_{\text{n}}(T)+\alpha|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4+\frac{1}{2m^*}\left|[-\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r})\right|^2$$
$$+\frac{1}{2\mu_0}\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})^2-\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})\cdot H_{\text{e}} \tag{4-10}$$

整个系统的吉布斯自由能为

$$G=\int_V g\text{d}V$$

(4-10)式表明，超导态的总自由能 G_{SH}，由 $\psi^*(\boldsymbol{r})$(或 $\psi(\boldsymbol{r})$)，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 决定．根据热力学平衡态条件，F_{s} 对 ψ^*(或 ψ)及 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 的任意变化 $\delta\psi^*$(或 $\delta\psi$)，及 $\delta\boldsymbol{A}$ 成为极小，即由 G_{SH} 的变分可求出G-L方程，下面我们分两步进行．

(1)令 G_{SH} 对 ψ^* 变分

写出与 ψ^* 有关的项

$$G_{\text{SH}}^{\psi^*}=\int_V \text{d}\boldsymbol{r}\left\{\alpha\psi\psi^*+\frac{\beta}{2}\psi^2(\psi^*)^2+\frac{1}{2m^*}[(\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi^*\cdot(-\text{i}\hbar\nabla-\text{e}^*\boldsymbol{A})\psi]\right\}$$

$$\delta G_{\text{SH}}^{\psi^*}=\int_V \text{d}\boldsymbol{r}\left\{\alpha\psi\,\delta\psi^*+\beta|\psi|^2\psi\,\delta\psi^*+\frac{1}{2m^*}[(\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\,\delta\psi^*\cdot(-\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]\right\}$$
$$=\int_V \text{d}\boldsymbol{r}\left\{\delta\psi^*[\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi]+\frac{1}{2m^*}[\nabla(\text{i}\hbar\delta\psi^*)-e^*\boldsymbol{A}\delta\psi^*]\cdot(-\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi\right\}$$

令 $\text{i}\hbar\delta\psi^*=a$，$(-\text{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi=C$

后半部被积函数化为

$$\frac{1}{2m^*}\left[\nabla a\cdot \boldsymbol{C}+(-e^*\boldsymbol{A}\delta\psi^*)\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi\right]$$

利用 $\nabla a\cdot\boldsymbol{C}=\nabla\cdot(a\boldsymbol{C})-a\nabla\cdot\boldsymbol{C}$, 上式

$$=\frac{1}{2m^*}\{\nabla\cdot[(\mathrm{i}\hbar\delta\psi^*)(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]$$

$$-(\mathrm{i}\hbar\delta\psi^*)\nabla\cdot[(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]-e^*\boldsymbol{A}\delta\psi^*\cdot[(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]\}$$

$$=\frac{\delta\psi^*}{2m^*}[-\mathrm{i}\hbar\nabla\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi-e^*\boldsymbol{A}\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]$$

$$+\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m^*}\nabla\cdot[(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi\delta\psi^*]$$

将前两项合并后,整体将上式代入积分

$$\delta G_{\mathrm{SH}}{}^{\psi^*}=\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\delta\psi^*\left[\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi+\frac{1}{2m^*}(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})^2\psi\right]$$

$$+\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m^*}\nabla\cdot[(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]\delta\psi^*$$

利用 $$\int_V\nabla\cdot\boldsymbol{f}\mathrm{d}V=\oiint_S\boldsymbol{f}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

第二项积分化为面积分

$$\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m^*}\oiint_S[(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi]\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}\delta\psi^*$$

由于 $\delta\psi^*$ 任意, 欲使 $\delta G_{\mathrm{SH}}{}^{\psi^*}=0$, 第一项体积分和第二项面积分的被积函数中 $\delta\psi^*$ 的系数应分别等于零. 由此得到 G-L 第一方程及第一边界条件

$$\frac{1}{2m^*}(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})^2\psi+\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0 \qquad (4-11a)$$

$$\boldsymbol{n}\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi=0 \qquad (4-12a)$$

$\boldsymbol{n}$ 表示超导体表面的法线方向.

由于ψ 和 ψ^*为复共轭函数，对ψ 变分等于对 ψ^*变分的复共轭式，两者等效，此外由$\psi\,\psi^*$ 归一化条件引起的条件极值的附加项可归并到 $\alpha\psi$ 中，因此未加考虑.

(2)令 G_{SH}^{A} 对 $\boldsymbol{A}$ 变分

写出与 $\boldsymbol{A}$ 有关的项：

$$G_{\mathrm{SH}}^{A}=\int_V\left[\frac{1}{2m^*}(\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi^*\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi+\frac{1}{2\mu_0}(\nabla\times\boldsymbol{A})^2-\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{A})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

其中 $\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}$，其他项与 $\boldsymbol{A}$ 无关，变分得零.

$$\begin{aligned}\delta G_{\mathrm{SH}}^{A}=&\int_V\mathrm{d}\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{2m^*}(-e^*\delta\boldsymbol{A})\psi^*\cdot(-\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi\right.\\&+\frac{1}{2m^*}(\mathrm{i}\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})\psi^*\cdot(-e^*\delta\boldsymbol{A})\psi\\&\left.+\frac{1}{\mu_0}(\nabla\times\boldsymbol{A})\cdot(\nabla\times\delta\boldsymbol{A})-\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}}\cdot(\nabla\times\delta\boldsymbol{A})\right]\\=&\int_V\mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{1}{2m^*}[\mathrm{i}\hbar e^*(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot\delta\boldsymbol{A}+2e^{*2}\boldsymbol{A}|\psi|^2\cdot\delta\boldsymbol{A}]\\&+\int_V\mathrm{d}\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{\mu_0}(\nabla\times\boldsymbol{A})\cdot(\nabla\times\delta\boldsymbol{A})-\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}}\cdot(\nabla\times\delta\boldsymbol{A})\right]\end{aligned}$$

令 $\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{d}_1$， $\delta\boldsymbol{A}=\boldsymbol{C}$， $\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}}=\boldsymbol{d}_2$，利用公式

$$\boldsymbol{d}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{C})=\nabla\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{d})+\boldsymbol{C}\cdot\nabla\times\boldsymbol{d}$$

第二项积分中的被积函数变为四项：

$$\frac{1}{\mu_0}\boldsymbol{d}_1\cdot(\nabla\times\boldsymbol{C})-\boldsymbol{d}_2\cdot(\nabla\times\boldsymbol{C})$$

$$=\nabla\cdot\left(\delta\boldsymbol{A}\times\frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0}\right)+\delta\boldsymbol{A}\cdot\left(\nabla\times\frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0}\right)-\nabla\cdot(\delta\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}})-\delta\boldsymbol{A}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}})$$

由于 $\boldsymbol{H}_e$ 为均匀磁场，故最后一项为零．将上式代回原积分式

$$\delta G_{SH}^{A}=\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\delta\boldsymbol{A}\cdot\left[\frac{\mathrm{i}\hbar e^*}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+\frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\boldsymbol{A}+\frac{\nabla\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}\right]$$

$$+\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\left\{\nabla\cdot\left(\delta\boldsymbol{A}\times\left[\frac{\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}-\boldsymbol{H}_e\right]\right)\right\}$$

将第二项积分化为面积分

$$\oint\!\!\!\oint_S\left\{\delta\boldsymbol{A}\times\left[\frac{\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}-\boldsymbol{H}_e\right]\right\}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

$$=\oint\!\!\!\oint_S\left\{\left[\frac{\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}-\boldsymbol{H}_e\right]\times\mathrm{d}\boldsymbol{S}\right\}\cdot\delta\boldsymbol{A}$$

由 $\delta G_{SH}^{A}=0$，同理得 G-L 第二方程及第二边界条件：

$$\boldsymbol{J}_s=\frac{\nabla\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}$$

$$=\frac{\hbar e^*}{2\mathrm{i}m^*}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)-\frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\boldsymbol{A}\qquad(4-11b)$$

$$\boldsymbol{n}\times\left[\frac{\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}-\boldsymbol{H}_e\right]=0\qquad(4-12b)$$

G-L 第一方程是 ψ 的运动方程，G-L 第二方程描述了超导电流的构成与分布．

§4-2 相干长度 ξ

G-L 方程(4－11a)、(4－11b)相互耦合，严格求解困难．但在极限情况下，可以得到两个明显的特解．无磁场，且 ψ 或 n_s 不随空间位置变化，即 $A(r)=0$; $\nabla\psi=0$, 此时 G-L 方程(4－11a)化为

$$\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0$$

其解为 $\psi=0$ 或 $\psi=\left(\frac{-\alpha}{\beta}\right)^{1/2}\equiv\psi_0$

由(4-2)式可知，$\psi=0$ 时，$f_s=f_n$. 此解显然代表正常态. 由(4-3)式可知，$\psi=\psi_0$ 对应 $T<T_c(\alpha<0)$ 的超导态，此时自由能 f 取最小值. ψ_0 不随 $\boldsymbol{r}$ 变化，仅是温度的函数.

下面讨论弱磁场情况，磁场弱到本身可以忽略[$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=0$]，但作为微扰，磁场引起 ψ 在 ψ_0 附近微小缓慢的变化仍要考虑 ($\nabla\psi\neq 0$).

只就一维问题讨论. 设超导体占满 $x>0$ 的半无限空间，由 G-L 方程(4-11a)得

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0$$

设 $\psi=\psi_0+\psi_1$ 为实数，ψ_1 表示弱场引起的微小扰动. 引入约化波函数

$$f=\frac{\psi}{\psi_0}$$

因而方程改写成

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}x^2}+f-f^3=0$$

令
$$\xi^2(T)=\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}\tag{4-13}$$

将 $f=1+f_1$ 代入方程，其中 $f_1=\psi_1/\psi_0$，由于 $f_1\ll 1$，方程两边仅取 f_1 的一次幂，整理后得

$$\frac{\mathrm{d}^2f_1(x)}{\mathrm{d}x^2}-\frac{2}{\xi^2(T)}f_1(x)=0$$

其解是 $f_1=C\mathrm{e}^{-\frac{\sqrt{2}}{\xi}x}\approx C\mathrm{e}^{-x/\xi}$

由边条件 $x=0$ 处 $\psi=0$，定出 $C=-1$，因此，如图 4-2 所示，

$$\psi=\psi_0\left[1-e^{-x/\xi}\right] \tag{4-14}$$

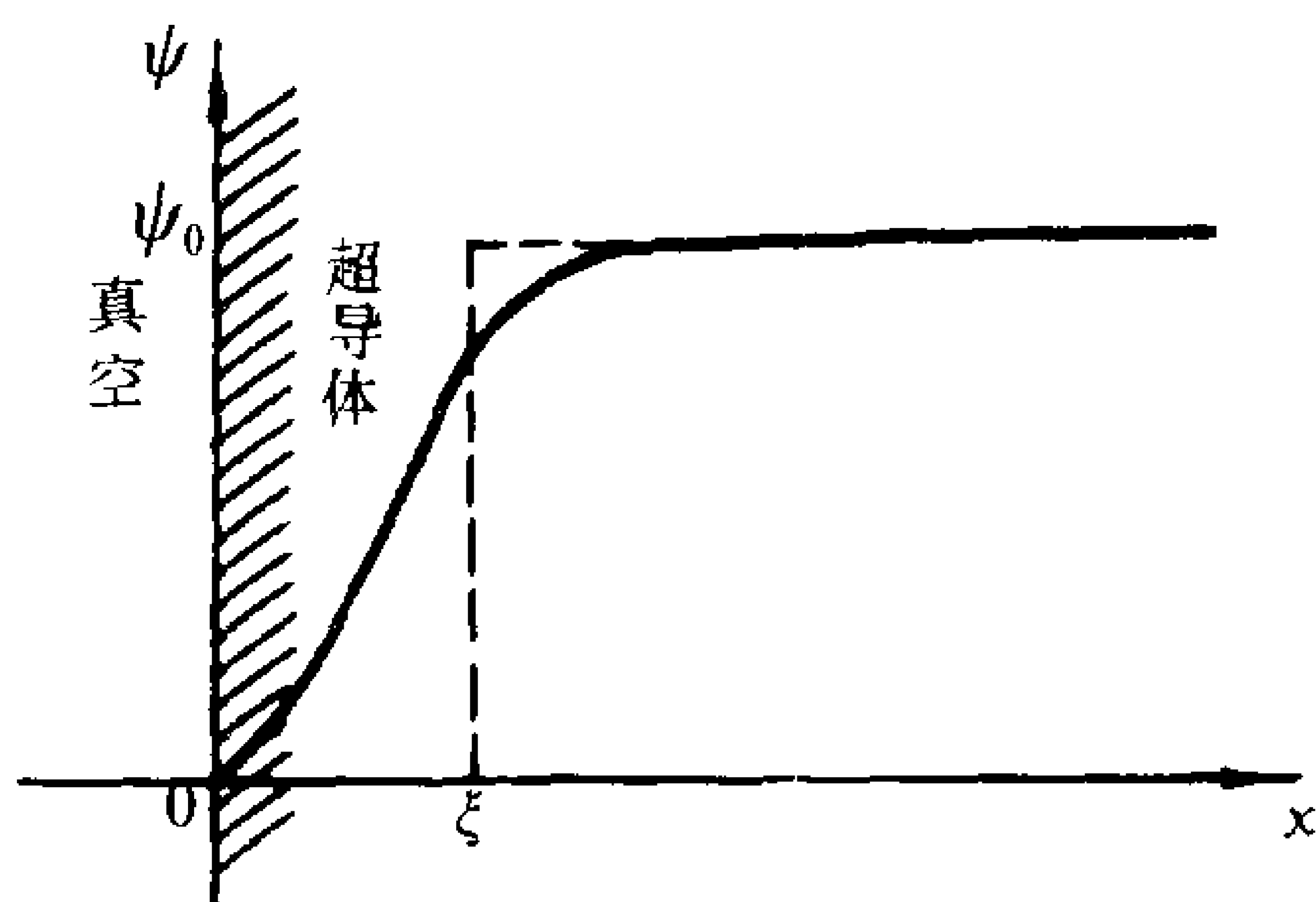


图 4-2 半无限超导体表面附近 $\psi(x)$ 的空间变化

从图中看出，ψ 在超导体外是恒定值零，在超导体内部是恒定值 ψ_0，ψ 的变化大致经历了 ξ 长的一段距离，这说明超导电子密度 n_s 不能在界面或内部(如图中虚线)发生突变.

ξ 大致量度了 n_s 发生显著变化的范围，也大致量度了磁场扰动所波及的范围. 例如，在 $x=0$ 处存在界面外磁场的扰动，由于磁场的破坏，此处超导电子会脱离"凝聚状态". 下一章我们将知道这种"凝聚"状态的破坏，实际对应着结合成"对态"的超导电子被拆散成单电子. 一方面这些超导电子状态的改变会牵动附近的电子，使那里的电子对受磁场影响而被拆散或松动；另一方面，磁场的干扰又由于大量电子对的牵扯关联而被削弱. 如此，界面点处的电子受磁场作用的扰动将依次传递进去，越到内部，扰动的影响越小. 于是，因磁场扰动引发拆对的趋势由于大量超导电子对之间的关联作用而受到阻遏，使超导体内部 n_s 维持原值不变. 界面处超导电子状态的改变，其影响或作用大致传递了 ξ 的距离，超出这个范围之外的电子便不能"感知". 因此说，ξ 表示电子间相关合作的范围，称为相干长度. 从定义式(4-13)可以看出，ξ 是温度的函数，这与前面提到的 ξ_0 与 ξ_p 不同，它们与温度无关. 但磁场对超导电子的影响不限于穿透深度 $\lambda(T)$，而是在相干

长度 $\xi(T)$范围内，就这一结论来说，与皮珀的相干长度意义是一致的．

相干性是超导体的一个重要特征．以后我们还会用到．

§4-3 穿透深度 $\lambda(T)$与 G-L 参数 κ

若磁场很弱，取零级近似解 $\psi\approx\psi_0$，即 ψ 无空间变化，代入 G-L 第二方程(4-11b)得

$$j_s=-\frac{e^*n_s}{m^*}\boldsymbol{A}$$

此时，G-L 方程变为伦敦型方程．与伦敦方程相似，可导出磁场穿透深度

$$\lambda(T)=\left[\frac{m^*}{n_s e^{*2}\mu_0}\right]^{1/2}=\left[\frac{m^*}{e^{*2}\mu_0\frac{|\alpha(T)|}{\beta(T)}}\right]^{1/2} \tag{4-15}$$

G-L 理论无需通过二流体模型 n_s 与 T 的关系，而直接得出 λ 与 T 的关系．

相干长度 $\xi(T)$和穿透深度 $\lambda(T)$这两个特征长度在 G-L 理论中都是用 $\alpha(T)$,$\beta(T)$定义的唯象常数，G-L 理论还定义了一个新参数 κ

$$\kappa\equiv\frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \tag{4-16}$$

称为 G-L 参数．

在临界温度 T_c 附近时，将(4-7a)、(4-7b)代入(4-15)得

$$\lambda(T_c)=\left[\frac{m^*\beta(T_c)}{\mu_0 e^{*2}(T_c-T)\left[\frac{\partial\alpha(T)}{\partial T}\right]_{T_c}}\right]^{1/2} \tag{4-17a}$$

同样，在 T_c 相变点附近，

$$\xi(T_c)=\left[\frac{\hbar^2}{2m^*\ (T_c-T)\left[\frac{\partial\alpha(T)}{\partial T}\right]_{T_c}}\right]^{1/2} \tag{4-17b}$$

将(4－17a)(4－17b)代入定义式(4-16)

$$\kappa\,(T_c)=\frac{m^*}{e^*\hbar}\left[\frac{2\beta(T_c)}{\mu_0}\right]^{1/2} \tag{4-17c}$$

由(4－17c)看出，κ 在 T_c 附近是与温度无关的常数．后面我们将会看到，在超导物理中，κ 是决定超导体分类的重要参数．

§4-4　磁通量子化现象

超导体所包含的任何磁通量只能是基本量子单位 ϕ_0 的整倍数，这是超导态的磁通量子化现象．这个现象最初由伦敦(1950)和昂色格(1954)从理论上预言，1961年迪弗进行了实验验证．

下面我们用G-L 方程予以证明．将超导电子波函数 $\psi=|\psi|e^{i\varphi}$ [(4-1)式] 代入G-L 第二方程(4－11b)得

$$\boldsymbol{A}+\frac{m^*}{e^{*2}|\psi|^2}\,\boldsymbol{j}_s=\frac{\hbar}{e^*}\nabla\varphi \tag{4-18}$$

由上式看出影响相位 φ 的两个因素是磁场和超导电流．将方程两边沿着超导环(图4-3)内的闭合路径 C 积分，因为超导电流是表面电流，可选取 C 足够远离边界区，由于 $\boldsymbol{j}_s=0$，(4-18)方程左边第二项等于零，于是

$$\oint_C \mathrm{d}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{A}=\frac{\hbar}{e^*}\oint \mathrm{d}\boldsymbol{l}\cdot\nabla\varphi$$

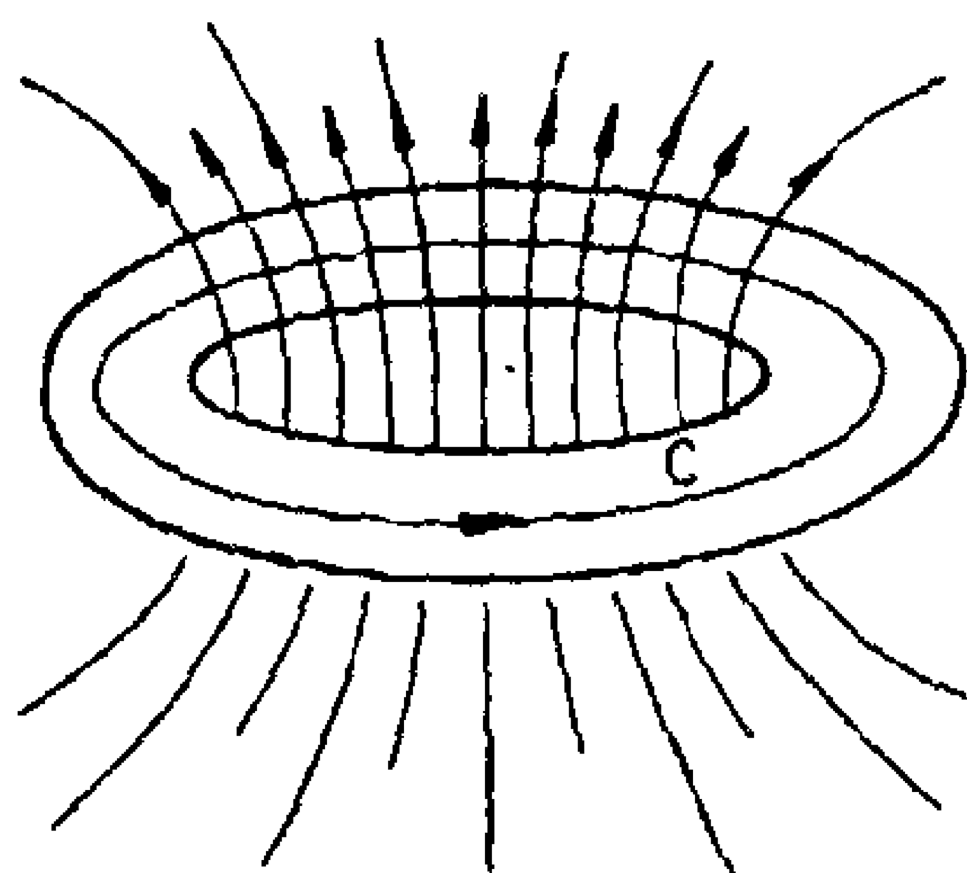


图4-3　超导环包围的磁通线

利用斯托克斯定理，将左边线积分化为面积分：

$$\oint_C \mathrm{d}\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{A} = \iint_S \mathrm{d}\boldsymbol{S} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{A}) = \iint_S \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \Phi$$

S 可以是任何以 C 为边界的曲面，Φ 则代表穿过回路 C 的磁通量.

方程右端，由于 $\psi(\boldsymbol{r})$ 应为单值函数，在任一固定地点只能对应一个确定值，因此绕回路 C 一周后，相位 φ 的增量，也就是波函数的相位差 $\oint_c \mathrm{d}\boldsymbol{l} \cdot \nabla \varphi$ 只能取 2π 的整倍数，由方程得出

$$\Phi = \frac{\hbar}{e^*} \cdot 2\pi n = \phi_0 \cdot n \qquad (n \text{ 为整数})$$

其中 $\phi_0 = h/e^* = 2.07 \times 10^{-15}$ W_b，称为磁通量子.

原理论计算时，设 $e^* = e$，但实验值总比理论值小一倍，如果令 $e^* = 2e$，即 $\phi_0 = \pi\hbar/e$，那么理论与实验就完全符合了. 这说明超导电子不是普通意义下的电子，它带有两倍的电子电荷. 后来，在 BCS 理论中提出了以“库柏对”为名的超导电子对概念，并对其物理图象进行了量子论说明. 磁通量子化现象证实了超导电子对的存在.

第五章　BCS 超导微观理论

1957 年巴丁、库柏和施里弗合作发展了超导电性理论，他们克服了数学和物理学上的巨大困难，建立了一套完整的超导微观理论　BCS 理论. 宏观唯象理论在解释超导的基本宏观现象上，虽然取得很大成功，但未从根本上触及超导的物理本质. 超导的微观机制是什么? 这曾是几代科学家一直奋力探索又一直未得到解决的问题.

§5-1　电－声子作用的基本物理图象

1. 电子有序化的起源——电－声子作用

电子比热跃变及电子能谱中能隙的出现，说明超导转变时电子状态发生了剧烈变化. 同位素效应则表明晶格本身虽然结构不变，但在实现超导上一定起了某种重要作用.

根据这些基本的实验事实，BCS 理论认为超导转变的建立是电子状态有序化的结果，其物理图象是: 波矢空间中费米面附近的电子发生“凝聚”，两两结合成电子对(称为库柏对). 尽管电子直接作用力为排斥力，但由于晶格屏蔽和正电荷的集结效应，两电子间能够发生微弱的净吸引作用，从而形成束缚电子对，在形成电子对时，能量降低，因而导致单电子态(正常态)与超导态之间能隙产生.

2. 在相干长度 ξ 尺度内的两个电子通过交换声子而产生间接吸引作用

波矢为 $\boldsymbol{k}_1$ 的电子在晶格中运动，电子所经之处会引起周围

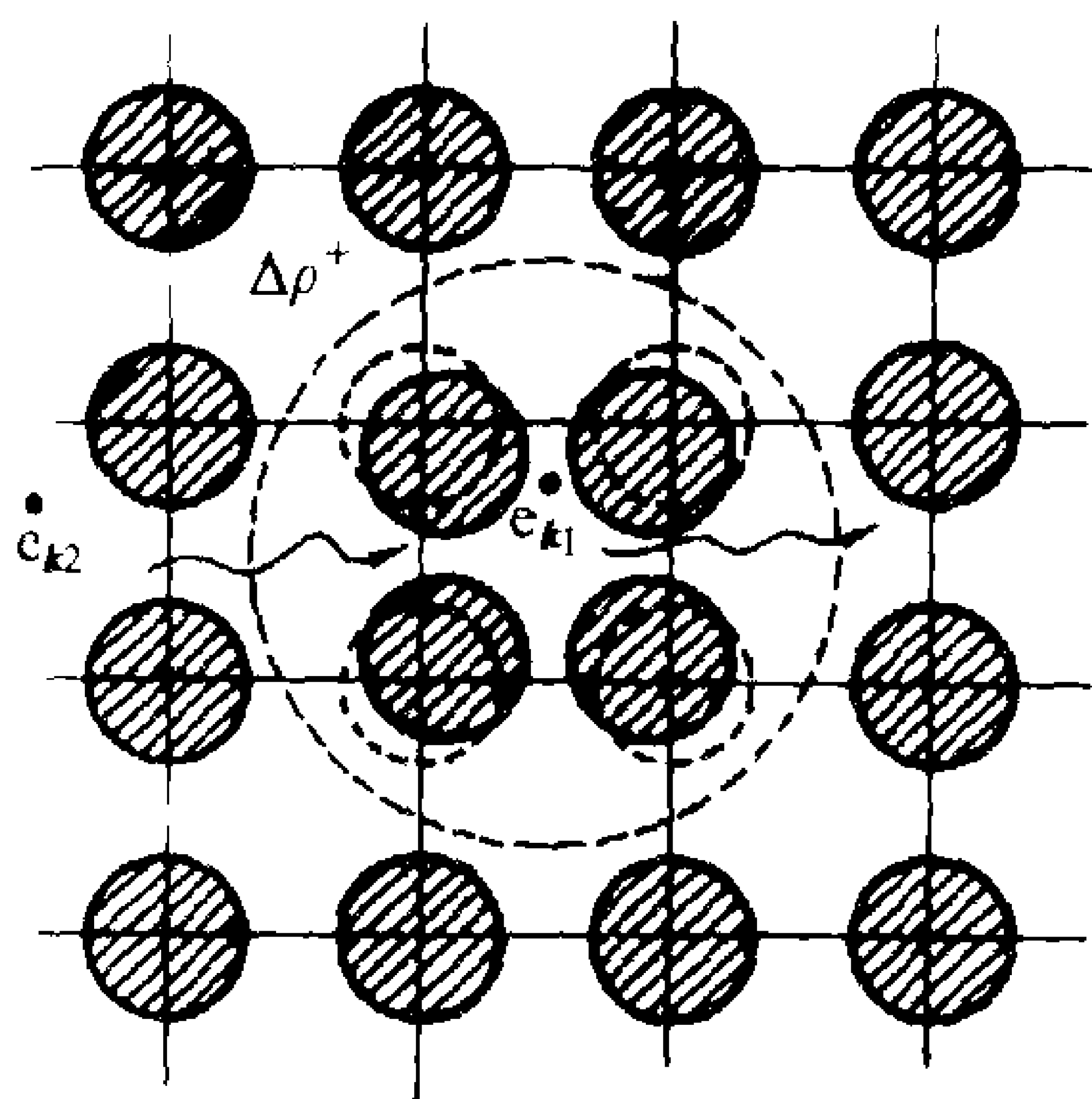


图 5-1　电子附近晶格的畸变极化

离子向它聚拢的晶格畸变，造成局域正电荷“超响应”相对集中，使该电子周围瞬时间呈现正电性，电荷密度为 $\Delta\rho^+$．这种畸变将以格波形式传播．如果此时电子 2 刚好经过形变区附近(如图 5-1)，则它将受此正电区吸引，我们抛开晶格畸变，则两电子间就显示出表观吸引力．$\Delta\rho^+$ 存在 Δt 时间后消失，晶格复原．用声子的语言说就是，两电子间发射并吸收(即交换)声子而产生了间接吸引作用．

既然电子造成的正电荷相对集中以波的形式传播，则必然呈现正电荷集中与疏散的交替所形成的峰谷．因此两电子之间既可相吸也可相斥．后面我们将以理论计算证明，当电子运动频率 ω 小于晶格振动特征频率 ω_D 时，晶格畸变“响应”才来得及发生，吸引作用才可能产生．也可以说：电子受晶格散射，发生状态跃迁，跃迁前后能量 ε_k 与 $\varepsilon_{k'}$ 的差必须满足条件：

$$\hbar\omega=|\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k|<\hbar\omega_D$$

为了帮助理解，两粒子间通过交换第三粒子而产生相互作用的过程，可借用简单的宏观经典模型来想象，如图 5-2.

设想两个滑冰者相对抛球(图 5-2(a))，由于动量守恒，每一滑冰者都会远离其伙伴运动，这样，尽管两者间无直接相互作用，但通过抛接小球他们之间显示出表观排斥力．如果两滑冰者背对背，投掷“飞去来器”(澳大利亚土著人的武器，投出后可飞回)，两者间就显示出表观吸引力(图 5-2(b))．

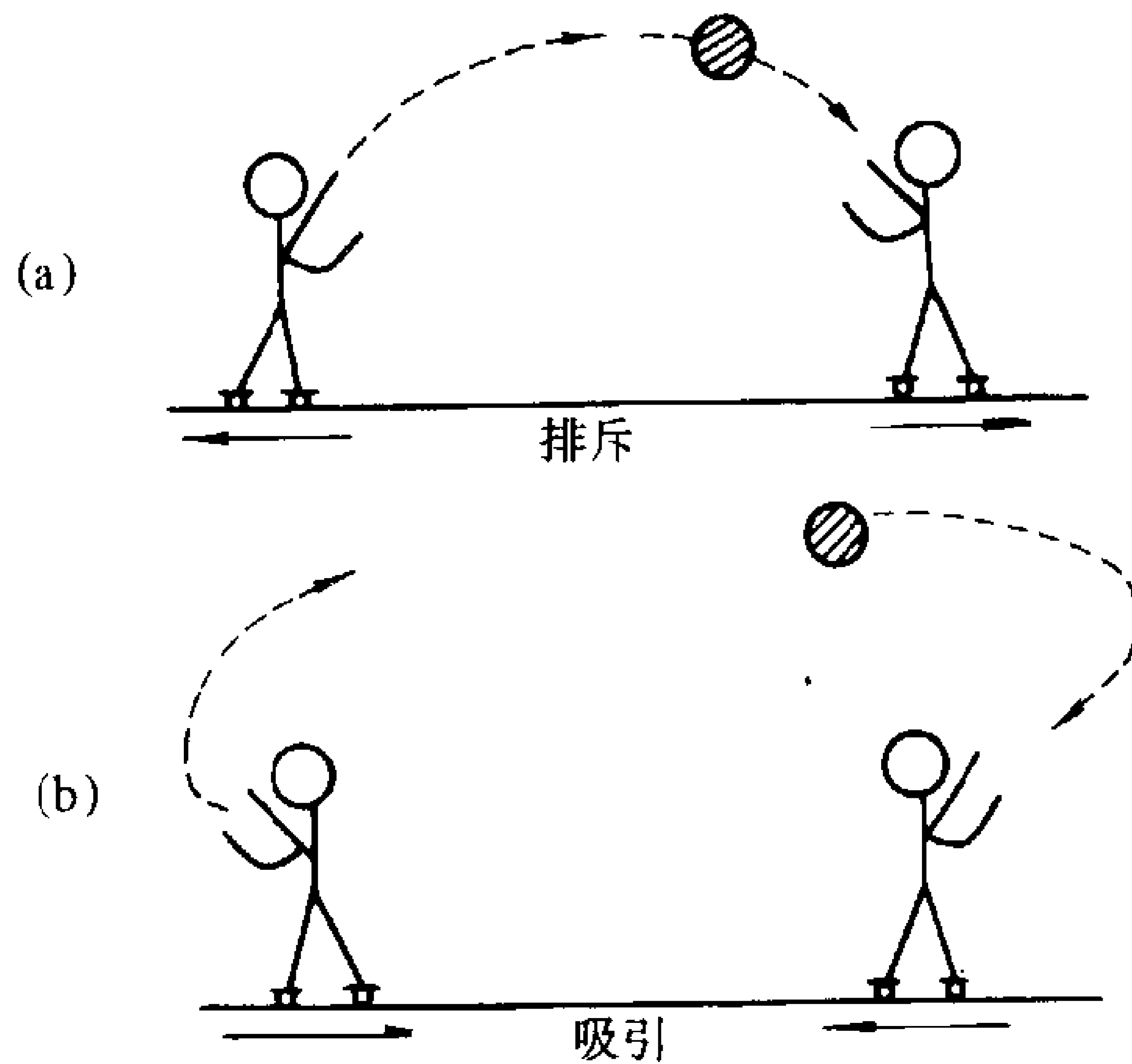


图 5-2 两粒子通过交换第三粒子发生相互作用的经典模型

3.什么状态的电子可以产生最大的吸引力?

上面提到电-声子作用前后,电子的跃迁能量必须满足$|\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k| < \hbar\omega_D$ 才能发生相互吸引. $T=0$ K时,费米球深处已被电子填满,由于泡利不相容原理的限制,只有费米面附近 $\pm\hbar\omega_D$ 能层的电子才能吸收或发射声子结合成库柏对. 这样的电子分布在图 5-3 中两个圆环表示的球壳内,由于散射前后动量守恒,故有

$$\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}_1'+\boldsymbol{k}_2'\equiv\boldsymbol{k} \tag{5-1}$$

$\boldsymbol{k}_1'$,$\boldsymbol{k}_2'$ 分别表示电子 1 和电子 2 散射后的波矢. 由于 $\boldsymbol{k}$ 两端固定,显见两电子的状态不论如何变化,始终被限制在两个球壳交叉的阴影区内. 从三维空间看,$\boldsymbol{k}_1$、$\boldsymbol{k}_2$ 矢量的终点和起点必须位于图中阴影区环绕 $\boldsymbol{k}$ 形成的空间圆环内. 因此可能发生的跃迁总数和该环所包含的总状态数有关,即与空间环的体积有关.

显然,当 $\boldsymbol{k}=0$ 时,即两个球心重合时该环体积最大,因此包含的状态最多. 它是厚度为 $2\hbar\omega_D$ 的一个完整的球壳. $\boldsymbol{k}=0$,意味着两电子波矢等值反向:$\boldsymbol{k}_1=-\boldsymbol{k}_2$.

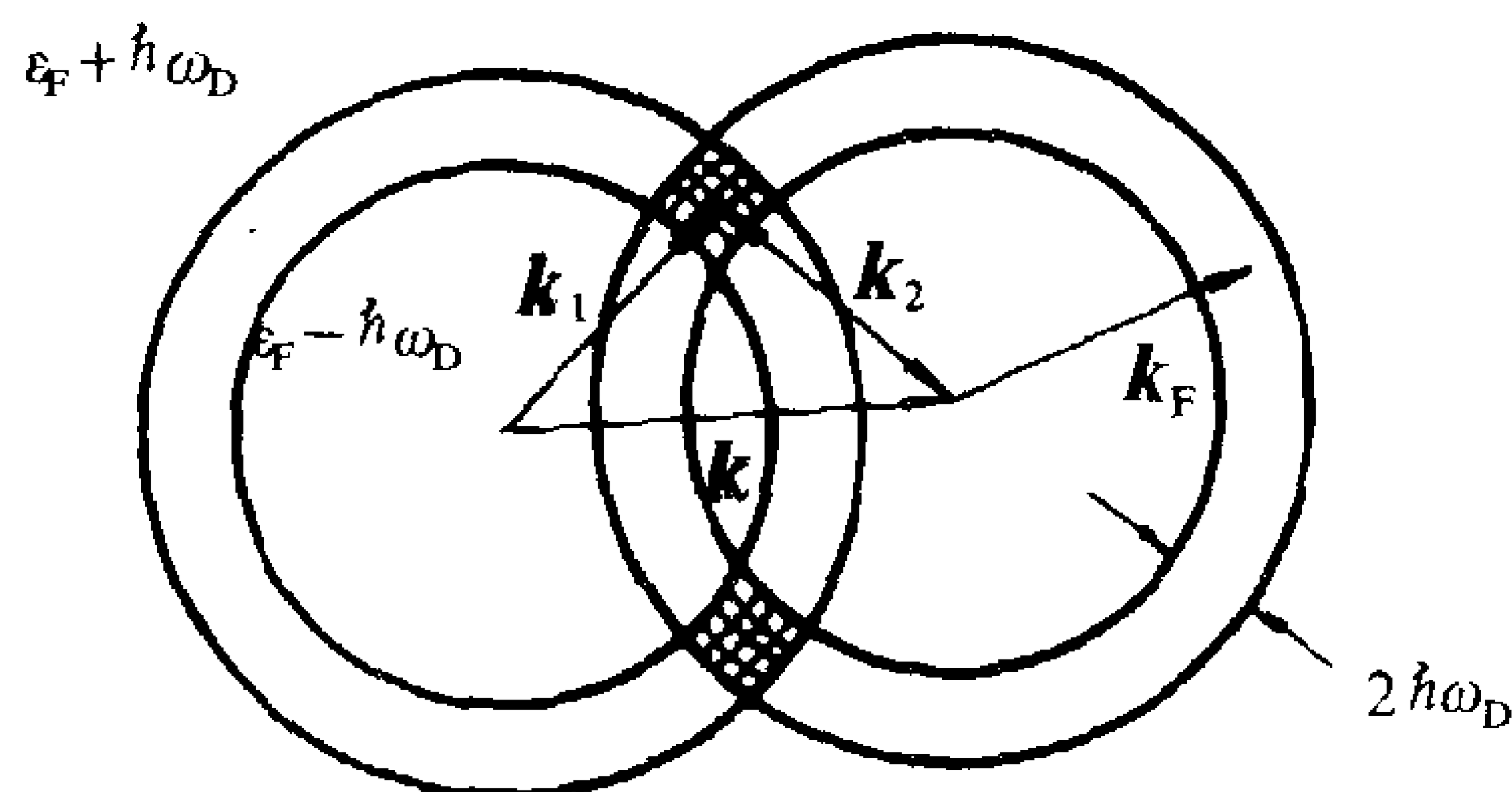
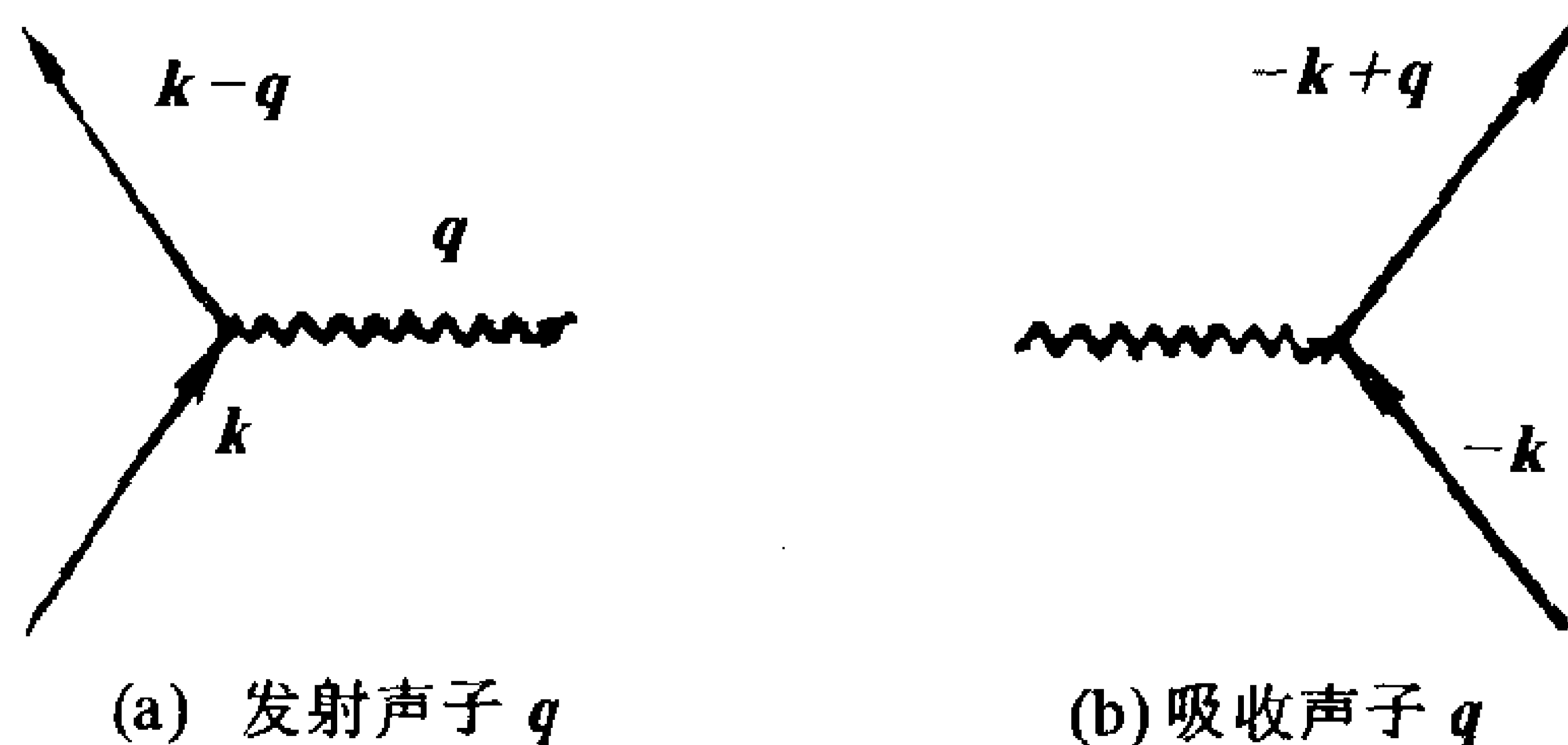


图5-3 满足 $\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}$ 的电子对状态分布在阴影区内

综上所述，动量(或波矢)等值反向且自旋相反的电子间，能够发生(5-1)式允许的散射数目最多，因而引起系统的能量降低最多，形成的对态电子间吸引力比其它情形强得多．所以在导致超导的电-声子作用中，我们只考虑($\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$)(箭头代表自旋方向)这种起主导作用的电子对，认为吸引作用只发生在自旋和动量都相反的电子对之间，(根据泡利不相容原理，忽略自旋平行电子吸引配对的可能性)这种考虑是一种近似．

4.电-声子作用矩阵元

在量子力学和金属电子论中，我们曾学习过电-声子作用的一级微扰过程，并用它解释金属电阻的形成．一级微扰过程包含发射和吸收声子两个基本过程．用矢量图形表示，如图5-4．(a)图描述波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的电子1发射一个波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子，跃迁到 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$ 态．(b)图描述波矢为 $-\boldsymbol{k}$ 的电子2吸收一个波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子，跃迁到 $-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 态．



(a) 发射声子 $\boldsymbol{q}$　　(b) 吸收声子 $\boldsymbol{q}$

图 5-4　电-声子作用的一级微扰过程

在超导成因中涉及的电声作用是一个二级微扰过程，即双电子散射过程. 一个双散射可以由上述两个单散射过程构成(图 5-5).

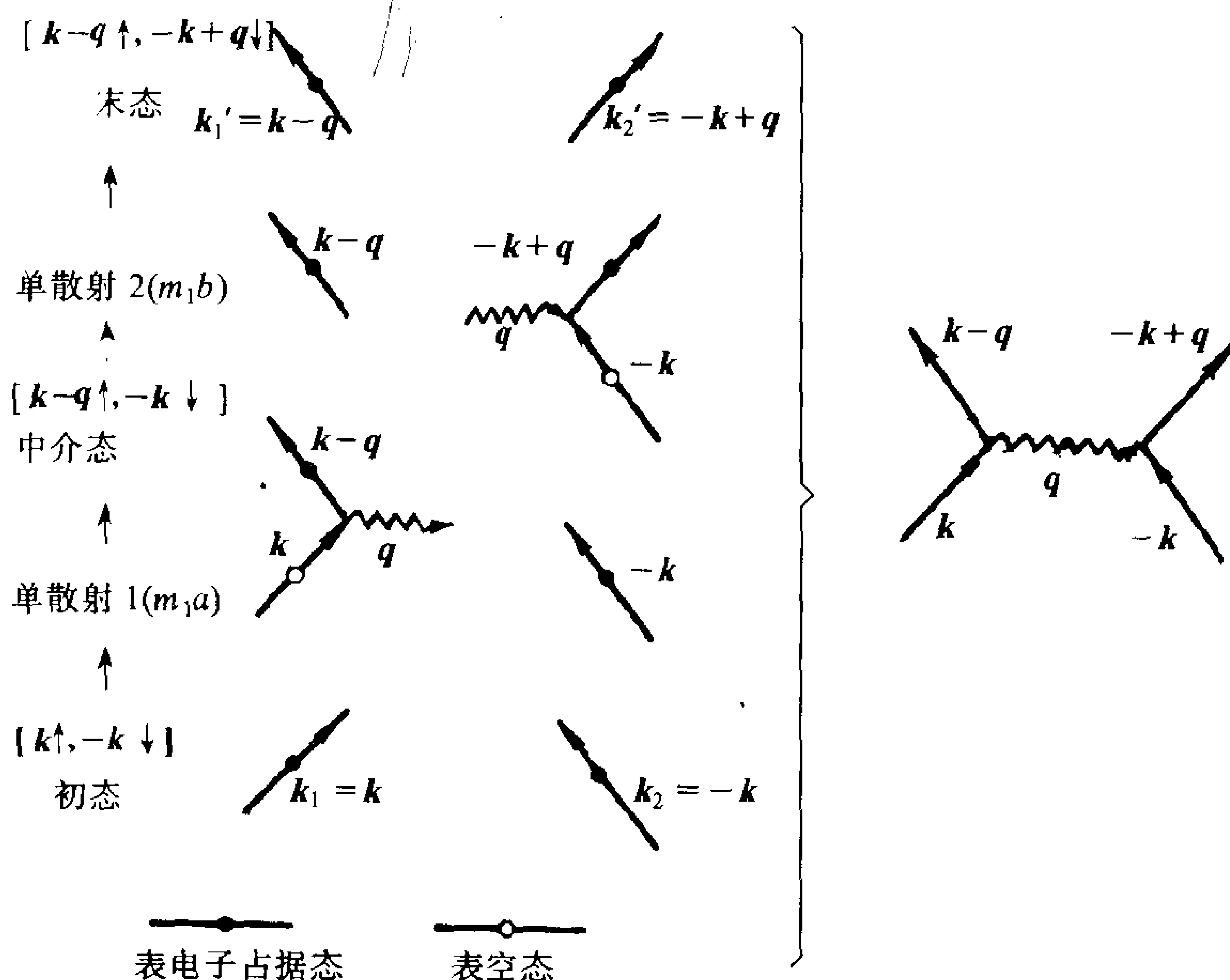


图 5-5 一个双散射过程由两个单散射的基本过程构成

电子 1 和电子 2 初态波矢分别为 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$，受声子散射，末态分别跃迁到 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$ 态和 $-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 态. 这中间设想经历了由两个单散射构成的中间过程 m_1:

($\mathrm{m}_1\, a$): 电子 1($\boldsymbol{k}$) 发射一个声子($\boldsymbol{q}$)，跃迁到($\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$)态；电子 2 仍处于($-\boldsymbol{k}$)态.

($\mathrm{m}_1\, b$): 电子 1 处在($\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$)态，电子 2 吸收了这个($\boldsymbol{q}$)声子，跃迁到($-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$)态.

与双电子初态[$\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k}$]及双电子末态[$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, -\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$]相联系，中间过程对应一个中介态，用[$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}, -\boldsymbol{k}$]标志，就是第一个电子已

发射出一个声子，而第二个电子正准备吸收这个声子时的状态.

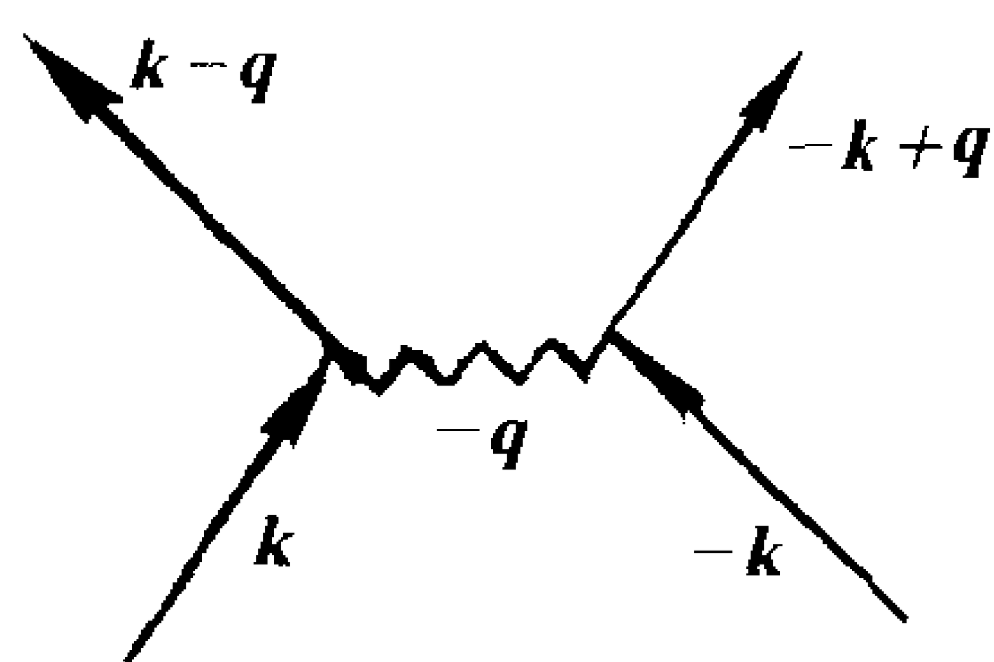


图 5-6 发射声子 $-q$ 的另一双散射过程

对应相同的双电子初、末态，另一种可能发生的中间过程 m_2 为：

(m_2a)：电子 $2(-\boldsymbol{k})$ 发射一个声子 $(-\boldsymbol{q})$，跃迁到 $(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})$，电子 1 仍处于 $(\boldsymbol{k})$ 态.

(m_2b)：电子 2 处于 $(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})$ 态，电子 1 吸收了这个 $(-\boldsymbol{q})$ 声子，跃迁到 $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})$ 态.

中间过程 m_2 对应的中介态为 $[\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}]$ 态. 双散射矢量图如图 5-6 所示.

对双散射电声作用历经的状态和能量作一小结，列表如下(注意能量为 $\boldsymbol{k}$ 的偶函数)：

初态 $|i\rangle$： $[\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}]$； 能量：$E_i=2\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$

末态 $|f\rangle$： $[(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}),-(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})]$； 能量：$E_f=2\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}$

中介态 $|m_1\rangle$：$[(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}),-\boldsymbol{k}]$； 能量：$E_{m_1}=\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}+\varepsilon_{\boldsymbol{k}}+\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}$

中介态 $|m_2\rangle$：$[\boldsymbol{k},-(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})]$； 能量：$E_{m_2}=\varepsilon_{\boldsymbol{k}}+\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}+\hbar\omega_{\boldsymbol{q}}$

根据二级微扰理论，电-声子作用微扰二级矩阵元，即电子通过交换声子的间接相互作用矩阵元为：

$$\langle f|H_{\text{间接}}|i\rangle=\sum_j\langle f|H_{\text{ep}}|m_j\rangle\frac{1}{2}\left(\frac{1}{E_f-E_{mj}}+\frac{1}{E_i-E_{mj}}\right)\langle m_j|H_{\text{ep}}|i\rangle \qquad (5-2)$$

其中 $H_{\text{间接}}$ 代表电子间的间接相互作用，H_{ep} 为单电-声子作用势. $\sum_j$ 是对所有可能的中间态求和，1/2因子是为了消除 $\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2$ 求和时的重复而引入的.

$$
\left(\frac{1}{E_f - E_{mj}} + \frac{1}{E_i - E_{mj}}\right)
$$

$$
= \frac{1}{2\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - (\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} + \hbar\omega_q)} + \frac{1}{2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - (\varepsilon_{\boldsymbol{k}} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} + \hbar\omega_q)}
$$

$$
= \frac{1}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega_q} + \frac{1}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} + \hbar\omega_q}
$$

$$
= \frac{2\hbar\omega_q}{(\varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}})^2 - \hbar^2\omega_q^2} = \frac{2\hbar\omega_q}{(\hbar\omega_k)^2 - (\hbar\omega_q)^2} \tag{5-3}
$$

其中引入 $\hbar\omega_k = \varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ 代表电子从初态跃迁到末态的能量变化.

(5-2)式求和是对两种可能的中介态进行,由于两种中介态 m_1 和 m_2,实质都是吸收或发射一个波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子,故跃迁矩阵元相同.

设 $$\langle f|H_{ep}|m_j\rangle^* = \langle m_j|H_{ep}|i\rangle = M_q \qquad (j=1,2) \tag{5-4}$$

M_q 代表电子发射或吸收一个 $\boldsymbol{q}$ 声子的单散射中的电声矩阵元.

将(5-3),(5-4)代入(5-2),得

$$
\langle f|H_{间接}|i\rangle = \frac{2|M_q|^2\omega_q}{\hbar(\omega_k^2 - \omega_q^2)} \equiv V_{kq} \tag{5-5}
$$

这就是以声子为媒介的双电子间接作用矩阵元,它描述电子由($\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}$)态到($\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$)态的跃迁几率.

在双散射过程的初态[$\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2$]和末态[$\boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_2'$]之间动量和能量是守恒的

$$
\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'
$$

$$\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2} = \varepsilon_{k_1'} + \varepsilon_{k_2'} \tag{5-6}$$

在初态和中介态之间，或中介态和末态之间动量也是守恒的：

$$\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_1' , \qquad \boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_2' \tag{5-7}$$

但注意这里的能量却并不守恒．这是因为中介态存在寿命 Δt 很短．由能量和时间的不确定性关系 $\Delta E \cdot \Delta t \simeq \hbar$ 知，能量的不确定性 ΔE 会很大，导致在发射(或吸收)声子的过程中能量不守恒，因此上述电子发射(或吸收)声子的过程不可能是实过程，即不是实验上可直接观测到的过程．这种不满足能量守恒原理的过程称为虚过程．若电子在中介态停留时间 Δt 足够短，自然使 $\Delta E/\hbar=\omega_q$ 超过了截止频率 ω_D，这说明虚过程发射的声子并不对应晶格热振动的实声子，称为虚声子．因而双电子间接作用实际是通过发射(或吸收)虚声子产生的．只要从初态至末态的转变时间 Δt 不违背不确定性关系，在极短时间内，可以有一个或多个声子出现在某个电子周围，而在它附近的另一电子又可能回收这些声子．声子在频繁的产生、消灭中，在电子周围形成虚声子场．图 5-7 是这种情况的示意图．如前所述，这种作用的物理实质是电子周围产生了晶格的畸变和复原．一个电子携带晶格形变波运动与另一运动电子发生作用，而这种作用在一定条件下是吸引作用．

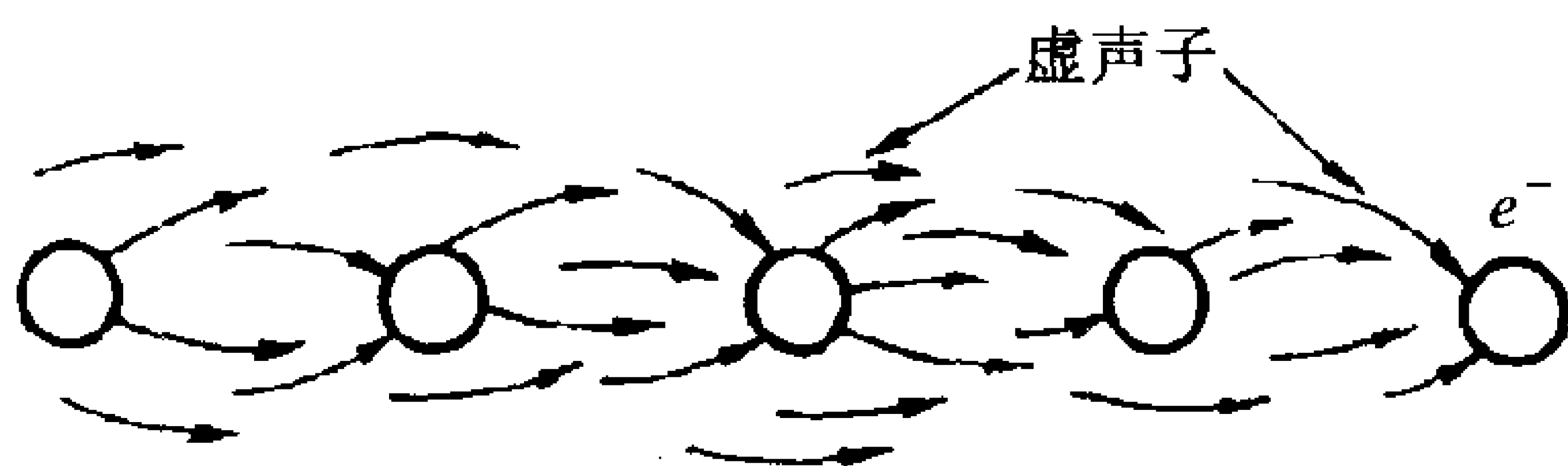


图 5-7　直线运动的电子及虚声子示意图

要确定两电子间是否能产生吸引的间接作用，需计算两电子间总的相互作用势．除了上述通过交换虚声子的间接作用外，两

电子间还存在直接库仑排斥作用．在金属中，由于正离子的存在，这种排斥作用受到某种抵消或屏蔽，结果不再是真空中的排斥势，而是所谓屏蔽库仑势．经计算得知其大小等于 $\frac{4\pi e^2}{q^2+k_s^2}$ ，其中 $1/k_s$ 称为屏蔽长度，是由金属性质决定的常数．与描述电声作用的(5－5)式相加，得出两电子间总作用势

$$V(q,\omega_k)=V_{屏蔽}+V_{电声}$$

$$\simeq \frac{4\pi e^2}{q^2+k_s^2}+\frac{2}{\hbar}|M_q|^2\frac{\omega_q}{\omega_k^2-\omega_q^2} \tag{5-8}$$

欲使 $V(q,\omega_k)<0$，不难看出：

(1)只有电子跃迁能量小于声子能量时，电－声子互作用 $V_{电声}$ 才可能为负．即 $\omega_k<\omega_q$ 成立．

(2)只有电－声子作用足够强，才能产生净吸引力．即 $|V_{电声}|>V_{屏蔽}$ 成立．

库柏进一步证明(见下节)，只要两电子间存在净的吸引作用，不论这种作用多么弱，其结果就能形成电子对束缚态．

由此看出，BCS 理论说明并不是金属中所有导带电子都参于了超导转变，由于泡利不相容原理的限制，只有费米面附近 $\hbar\omega_D$ 薄层内的电子才能吸收和释放声子能量，结合成库柏对．另外，在足够低的温度下，也并不是所有的金属都会表现出超导电性，只有在电声子作用足够强使电子间净作用是吸引性的条件下，金属才具有超导电性．

§5－2　库柏对

在上一节我们看到电声子作用导致电子间的有效吸引作用．为了研究这种吸引作用对整个电子系统的状态和能量有何影响，

库柏提出一个简单模型：在 $T=0\,\mathrm{K}$ 时，费米球内被自由电子占满，在费米球外，额外增加两电子，这两个电子动量等值反向且自旋相反．由于泡利不相容原理，它们不能进入费米球，只能占据 $k>k_F$ 的那些状态．而费米海仍保持平静，各个电子稳定地占据原来的状态．与球外两电子无相互作用．通过引入这一简化模型，库柏把一个复杂的多电子问题化为以稳定的费米海为背景的二体问题．

设两电子坐标为 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$；两电子间若不存在相互作用，则它们的波函数应为平面波：

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\propto \mathrm{e}^{\mathrm{i}\{\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}_2\}}$$

为表达简洁，并列相乘的波函数自旋部分不再写出．按库柏对自旋反向的条件，应取单重态的自旋函数．按动量等值反向的条件，设两电子波矢 $\boldsymbol{k}_1=-\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{k}$，则归一化波函数为

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{V_c}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}$$

其中 V_c 为晶体体积．费米面附近两电子的能量为动能

$$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}_F^{\,2}}{2m}=E_F(\text{费米能量})$$

当两电子之间存在相互作用时，波函数可写成 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$ 的线性组合

$$\psi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=\sum_{\boldsymbol{k}\geqslant\boldsymbol{k}_F}g(\boldsymbol{k})\,\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) \tag{5-9}$$

设两电子间相互作用势为 $V(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$，则双电子薛定谔方程具有形式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)\psi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)+V(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\psi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=(E+2E_F)\psi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) \tag{5-10}$$

E 为存在相互作用时对两自由电子能量 $2E_F$ 的修正值．将 (5－9) 代入 (5－10)，并注意：

$$\nabla_1^2 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1} = -k^2 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1}$$

$$\nabla_2^2 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_2} = -k^2 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_2}$$

采用相对运动坐标表达 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$，方程变为:

$$\frac{\hbar^2}{mV_c}\sum_{\boldsymbol{k}} g(\boldsymbol{k})k^2 e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + \frac{1}{V_c}\sum_{\boldsymbol{k}} V(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$= (E+2E_F)\frac{1}{V_c}\sum_{\boldsymbol{k}} g(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (k \geqslant k_F)$$

两边同乘 $e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}$，对 $\boldsymbol{r}$ 积分，利用 $\frac{1}{V_c}\int e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}=\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$

得到

$$\frac{\hbar^2k^2}{m}g(\boldsymbol{k})+\sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}')V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = (E+2E_F)\,g(\boldsymbol{k}) \tag{5-11}$$

其中，$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}=\frac{1}{V_c}\int V(\boldsymbol{r})e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}$ 是相互作用势矩阵元或作用势的傅里叶分量.

(5-11)在一般情况下难于求解，由于电子间相互作用势 $V(\mathbf{r})$ 实质就是上节中通过交换虚声子产生的净吸引势，故 $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ 不仅与电子波矢 $\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{k}'$ 有关，而且还应与声子波矢 $\boldsymbol{q}$ 有关. 为了能够求解，库柏作了简化处理，假设 $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ 具有如下形式

$$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = \begin{cases} -V, & \text{当}\,\varepsilon(\boldsymbol{k}) \leqslant \hbar\omega_D \\ & \text{及}\,\varepsilon(\boldsymbol{k}') \leqslant \hbar\omega_D \\ 0, & \text{其他情形下} \end{cases} \tag{5-12}$$

其中 V 是正的常数. 单电子能量从 E_F 算起:

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}-E_F, \qquad \varepsilon(\boldsymbol{k}') = \frac{\hbar^2k'^2}{2m}-E_F \tag{5-13}$$

$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ 的如此处理，称为库柏截断. 截断频率数量级以德拜

频率 ω_D 代表. 这里库柏实际假设只在费米面以外 $\hbar\omega_D$ 能层内,两电子之间才具有吸引作用,且作用势大小不变.

这时(5-11)式简化为

$$\left(E+2E_F-\frac{\hbar^2k^2}{m}\right)g(\boldsymbol{k}) = -V\sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}')$$

$$g(\boldsymbol{k}) = V\cdot\frac{\sum g(\boldsymbol{k}')}{\frac{\hbar^2k^2}{m}-2E_F-E}$$

两边对允许的 $\boldsymbol{k}$ 值求和

$$\sum_{\boldsymbol{k}} g(\boldsymbol{k}) = V\sum_{\boldsymbol{k}'} g(\boldsymbol{k}')\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{\frac{\hbar^2k^2}{m}-2E_F-E}$$

于是,根据(5-13)有

$$\frac{1}{V} = \sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{2\varepsilon(\boldsymbol{k})-E}$$

引入单电子能态密度 $N(\varepsilon)$,将对状态 $\boldsymbol{k}$ 求和化为对能量积分:

$$\frac{1}{V} = \int_0^{\hbar\omega_D} N(\varepsilon)\frac{d\varepsilon}{2\varepsilon-E}$$

因为 $\hbar\omega_D \ll E_F$,故在 E_F 附近 $\hbar\omega_D$ 区域内,$N(E)$ 可近似用常数 $N(E_F)$ 取代:

$$\frac{1}{V} = N(E_F)\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\varepsilon}{2\varepsilon-E}$$

令 $x=2\varepsilon-E$,积分后得

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2}N(E_F)\ln\frac{E-2\hbar\omega_D}{E}$$

设能量修正值极小,有 $|E|\ll\hbar\omega_D$,因此上式得

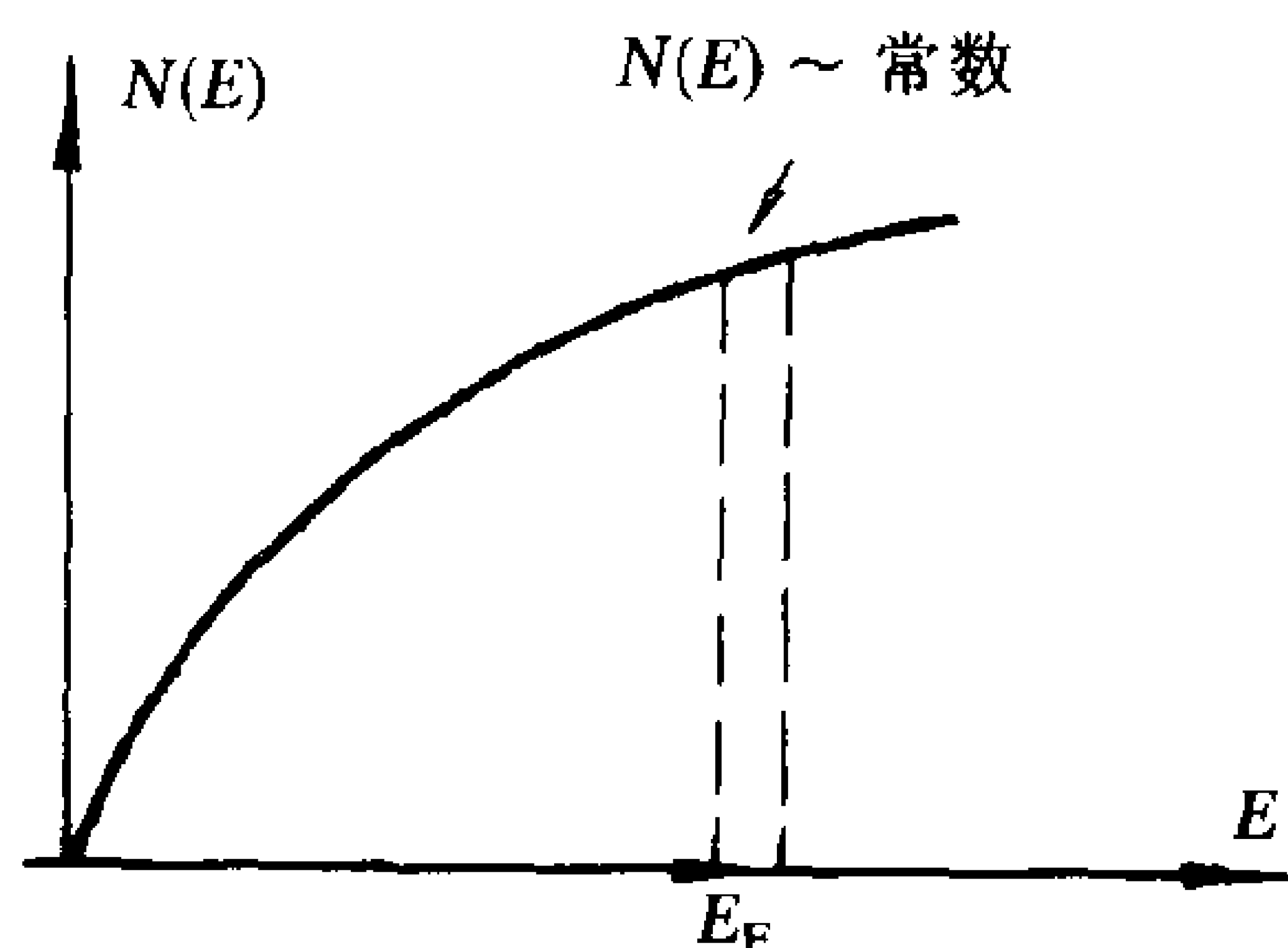


图 5-8 $N(E)$-E 曲线在 E_F 附近 $\hbar\omega_D$ 区域内可视为直线段

$$\frac{1}{VN(E_F)} \approx \frac{1}{2}\ln\left(\frac{-2\hbar\omega_D}{E}\right) = -\frac{1}{2}\ln\left(\frac{E}{-2\hbar\omega_D}\right)$$

$$E = -2\hbar\omega_D\ e^{-\frac{2}{N(E_F)V}} \tag{5-14a}$$

负号表示电子对的能量比费米面上两个自由电子能量 $2E_F$ 低，这说明在两电子之间只要有一弱吸引作用，就能使电子结合成束缚态，结合能为 E. 因此在费米能级和束缚态能级之间有一个能隙，能隙的大小为

$$\Delta = |E| = 2\hbar\omega_D\ e^{\frac{-2}{N(E_F)V}} \tag{5-14b}$$

这意味着如果在费米面附近($\boldsymbol{k} > \boldsymbol{k}_F$)增加两个电子，并使它们形成束缚态，那么不论这两个电子间净吸引作用 V 多么小，它所造成的能量降低都会超过这两个电子的动能高出 $2E_F$ 的量，使它们的总能量低于 $2E_F$. 如果这两个电子原属于金属，处在费米面附近($\boldsymbol{k} < \boldsymbol{k}_F$)，且动量等值反向，自旋反向，它们与前述外来电子对具有同等的条件和机会，它们自然也会照(5-9)式转化为库柏对，使能量进一步降低. 库柏认为这将导致正常金属原费米球的不稳定和重新改组，所有费米面附近 $\hbar\omega_D$ 能层中的电子，都将成对地占据动量、自旋均相反的"对态"，使系统能量低于正常电子费米球状态的能量，这便预期着超导基态的发生.

§5-3 超导基态($T=0$K的 BCS 理论)

上面讲到，当对态电子间存在吸引作用时，原费米球不再是系统最低能量的基态，费米球将发生改组: 在费米面附近的所有电子都将两两结对，而内部电子状态不变，这种现象叫库柏凝聚现象. 此时，电子气系统将进入一个更低能量的状态，称为超导基态. 库柏凝聚是超导基态的成因.

1.尝试波函数

我们把费米面附近的单电子态按动量、自旋反向配对为($\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$)，对于每一对的单电子态，可有三种占据情况：$|00\rangle$；$|11\rangle$；以及 $|10\rangle$ 或 $|01\rangle$．即两个单电子态全空；全被占据；以及两态只有其一被占据．由于我们这里讨论的是超导基态，所有电子都结合成对态才能使能量降得最低，因此只需考虑前两种可能性．设对态波函数为

$$\psi_k = u_k|00\rangle + v_k|11\rangle \tag{5-15}$$

其中叠加系数满足归一化条件

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \tag{5-16}$$

$|u_k|^2$ 代表空态 $|00\rangle$ 出现的几率，

$|v_k|^2$ 代表占据态 $|11\rangle$ 出现的几率．

整个多电子系统可以取所有可能的对态波函数(5-15)的连乘积作为总波函数，(k 取遍所有可能值)：

$$\Psi_{BCS} = \prod_k \psi_k \tag{5-17}$$

这就是超导基态的试探波函数，内含一个待定参数 u_k（或 v_k），它们将用变分法确定．

2．能量表达式

根据量子力学，超导基态能量为

$$\begin{aligned} W &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= W_{KE} + W_{PE} \end{aligned} \tag{5-18}$$

当对态($\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$)上有一对电子时，其动能为 $2\varepsilon_k$，几率为 $|v_k|^2$，因此系统总动能

$$\begin{aligned} W_{KE} &= \left\langle \Psi \middle| 2\sum_k -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \middle| \Psi \right\rangle \\ &= 2\sum_k \varepsilon_k v_k^2 \end{aligned} \tag{5-19}$$

$\sum_k$ 表示对费米面附近 $\pm\hbar\omega_D$ 的能层中电子对态求和．上式可

参照§5-2 计算得出，注意 $\varepsilon_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F$ 为单电子态能量，以费米能量 E_F 为计算零点.

计算相互作用势能 W_{PE}，需考虑任意两对态 $(\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow)$ 和 $(\boldsymbol{k}'\uparrow, -\boldsymbol{k}'\downarrow)$ 之间的跃迁. 根据(5-17)，与这两个对态相联系的状态波函数可表为

$$\begin{aligned}\psi_{kk'} &= (u_k|00\rangle + v_k|11\rangle)(u_{k'}|0'0'\rangle + v_{k'}|1'1'\rangle) \\ &= u_k u_{k'}|000'0'\rangle + u_k v_{k'}|001'1'\rangle + v_k u_{k'}|110'0'\rangle \\ &\quad + v_k v_{k'}|111'1'\rangle \end{aligned} \tag{5-20}$$

第一项两个对态都是空态，对互作用无贡献，第四项是两个对态都已被占据，由于泡利原理的限制，不可能发生跃迁. 显然只有中间两项表示的对态对互作用势能有贡献. 设 $U(\boldsymbol{r})$ 表示系统电子总互作用势，则(5-18)中系统总势能可表为

$$W_{PE} = \langle \Psi | U(\boldsymbol{r}) | \Psi \rangle \tag{5-21}$$

将(5-20)代入(5-21)，若仅考虑 k 对态与 k' 对态之间的跃迁，则(5-20)的中间两项可组成四个矩阵元，两个为对角项，两个为非对角项. 假设 $V(\mathrm{r})$ 代表两电子之间的互作用势，两个对角项具有形式：

$$\begin{aligned} & u_k v_{k'} \langle 001'1' | V(\boldsymbol{r}) | 001'1' \rangle u_k v_{k'} \\ &= u_k^2 v_{k'}^2 \langle 001'1' | V(\boldsymbol{r}) | 001'1' \rangle \end{aligned} \tag{5-22a}$$

$$\begin{aligned} & v_k u_{k'} \langle 110'0' | V(\boldsymbol{r}) | 110'0' \rangle v_k u_{k'} \\ &= v_k^2 u_{k'}^2 \langle 110'0' | V(\boldsymbol{r}) | 110'0' \rangle \end{aligned} \tag{5-22b}$$

这两项相当于由 k 态(或 k' 态)发射的声子，又被它自己所吸收. 电子自身不断放出和吸收虚声子，表示电子对自身存在作用. 电子对自身的作用能量称为自能，正常态电子也有自能，且两者大小基本相等. 因此在超导态和正常态的能量差中，此项没有贡献，不予考虑.

另外两个非对角项，可以产生吸引作用，可写成下面的形式:

$$v_k u_{k'} \langle\ 110'0'|V(\boldsymbol{r})|001'1'\rangle\ u_k v_{k'} \equiv V_{kk'} v_k u_{k'} u_k v_{k'} \tag{5-23a}$$

$$u_k v_{k'} \langle\ 001'1'|V(\boldsymbol{r})|110'0'\rangle\ v_k u_{k'} \equiv V_{k'k} u_k v_{k'} v_k u_{k'} \tag{5-23b}$$

$V_{kk'}$ 表示 $\boldsymbol{k}$ 对态至 $\boldsymbol{k}'$ 对态的跃迁矩阵元 $\langle 110'0'|V(\boldsymbol{r})|001'1'\rangle$，这一物理过程我们在前面 5-1 一节中，已作了详细描述：当一对电子从 $(\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow)$ 跃迁到 $(\boldsymbol{k}'\uparrow, -\boldsymbol{k}'\downarrow)$ 时，通过发射或吸收虚声子产生间接吸引作用.

以上仅考虑了任两个电子对态 $(\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow)$、$(\boldsymbol{k}'\uparrow, -\boldsymbol{k}'\downarrow)$ 之间的跃迁. 要考虑所有对态跃迁对吸引势能的贡献，则应在 E_F 附近 $\pm\ \hbar\omega_D$ 能层中，对 $\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{k}'$ 进行两重求和，体系的总势能为

$$W_{PE} = \sum_k \sum_{k'} V_{kk'} v_k u_{k'} u_k v_{k'} \tag{5-24}$$

与前面库柏问题类似，为了简化处理，假设每一散射事件对吸引作用的势能贡献等于常数

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V, & \text{当 } |\varepsilon_k|,\ |\varepsilon_{k'}| < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{其他情形} \end{cases} \tag{5-25}$$

其中 V 是正的常数，单电子能量从 E_F 算起：

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F, \qquad \varepsilon(k') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - E_F$$

如前所述，$V_{KK'}$ 描述能量分别为 $\varepsilon(k)$、$\varepsilon(k')$，波矢分别为 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{k}'$ 的两电子间的相互作用势能. 这里 BCS 理论将其简化为一负常数，$V_{kk'} = -V$. 此式成立的条件为 $|\varepsilon(k)| < \hbar\omega_D$，$|\varepsilon(k')| < \hbar\omega_D$，这意味着，具有净吸引作用的那些电子来自费米能量 E_F 附近、宽度为 $2\hbar\omega_D$ 的能量壳层内，而其他不在此能量薄层的电子，取 $V_{kk'} = 0$，即不计其相互作用的贡献.

最后将 (5-24)，(5-19) 代入 (5-18)，得到系统基态能量表达式

$$W_0 = 2\sum_k \varepsilon_k v_k^2 - V\sum_k \sum_{k'} u_k v_k u_{k'} v_{k'} \tag{5-26}$$

3. 变分法求 v_k

用变分法确定 v_k，即令 W_0 对 v_k 取极小值：

$\dfrac{\partial W_0}{\partial v_{k_1}} = 0$，对某一个 k_1 求导，但注意 k 与 k' 都可能等于 k_1

$$4\varepsilon_{k_1} v_{k_1} - V\left(\sum_{k'} u_{k'} v_{k'}\right)\frac{\partial}{\partial v_{k_1}}\left(v_{k_1}\sqrt{1-v_{k_1}^2}\right)$$

$$-V\left(\sum_k u_k v_k\right)\frac{\partial}{\partial v_{k_1}}\left(v_{k_1}\sqrt{1-v_{k_1}^2}\right) = 0$$

在上式中，对 k 与 k' 求和的值是相等的，于是，

$$4\varepsilon_{k_1} v_{k_1} - 2V\left(\sum_k u_k v_k\right)\frac{1-2v_{k_1}^2}{\sqrt{1-v_{k_1}^2}} = 0$$

设参量

$$\Delta = V\sum_k u_k v_k \tag{5-27}$$

Δ 是一个与 k 无关的常数，称为能隙参数.

$$2\varepsilon_{k_1} v_{k_1} - \Delta\frac{1-2v_{k_1}^2}{\sqrt{1-v_{k_1}^2}} = 0$$

对于任意 $\boldsymbol{k}$ 的任意分量都存在有这样一个方程，因此可把脚标“1”去掉，两边平方得

$$4\varepsilon_k^2 v_k^2 = \Delta^2\frac{(1-2v_k^2)^2}{1-v_k^2}$$

展开整理得

$$v_k^4\left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^2}\right) - \left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^2}\right)v_k^2 + \frac{\Delta^2}{4\varepsilon_k^2} = 0$$

$$v_k^{\ 2} = \frac{\left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^{\ 2}}\right) \pm \sqrt{\left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^{\ 2}}\right)^2 - \frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^{\ 2}}\left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^{\ 2}}\right)}}{2\left(1+\frac{\Delta^2}{\varepsilon_k^{\ 2}}\right)}$$

$$v_k^{\ 2} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}}\right), \text{即 } v_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-28\text{a})$$

$$u_k^{\ 2} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}}\right), \text{即 } u_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-28\text{b})$$

略去一对等效根，将(5－28)代入(5－27)得到

$$\Delta = \frac{V}{2}\sum_k \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}} \quad (5-29)$$

上式称为能隙方程.

4. 求能隙参量 Δ

容易看出 $\Delta=0$ 是(5－29)的一个解，由(5－28a)得

$$v_k = \begin{cases} 1, & \text{当 } \varepsilon_k < 0 \\ 0, & \text{当 } \varepsilon_k > 0 \end{cases}$$

再由(5－26)求出相应的基态能量:

$$W_0(\Delta=0) = 2\sum_{k<k_F} \varepsilon_k \quad (5-30)$$

这正是 $T=0\,\text{K}$ 时，正常态电子基态的总能量 W_n，所以 $\Delta=0$ 的解对应金属的正常态. 为求 $\Delta \neq 0$ 的解，将(5－29)两边消去 Δ，写成

$$1 = \frac{V}{2}\sum_k \frac{1}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_k^{\ 2}}}$$

再把求和化为积分:

$$1 = \frac{V}{2}\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{N(E_F)\,\mathrm{d}\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon^2}}$$

$N(E_F)$在区间 $0-\pm\hbar\omega_D$ 狭小范围内可视为常数，提出积分号外，由于能量 ε 是以 E_F 为零点算起，将 $N(E_F)$ 改写成 $N(0)$，得

$$\frac{1}{N(0)V}=\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}=\operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}\right) \tag{5-31a}$$

$$\Delta=\frac{\hbar\omega_D}{\operatorname{sh}\left[\frac{1}{N(0)V}\right]} \tag{5-31b}$$

在弱耦合极限下，$N(0)V<<1$，上式变为

$$\Delta\approx 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}} \tag{5-32}$$

将(5-32)代入(5-28)，可确定 v_k^2 、u_k^2 ，再将它们代入(5-17)、(5-26)，便求得 $T=0$K 时超导基态的波函数和能量.

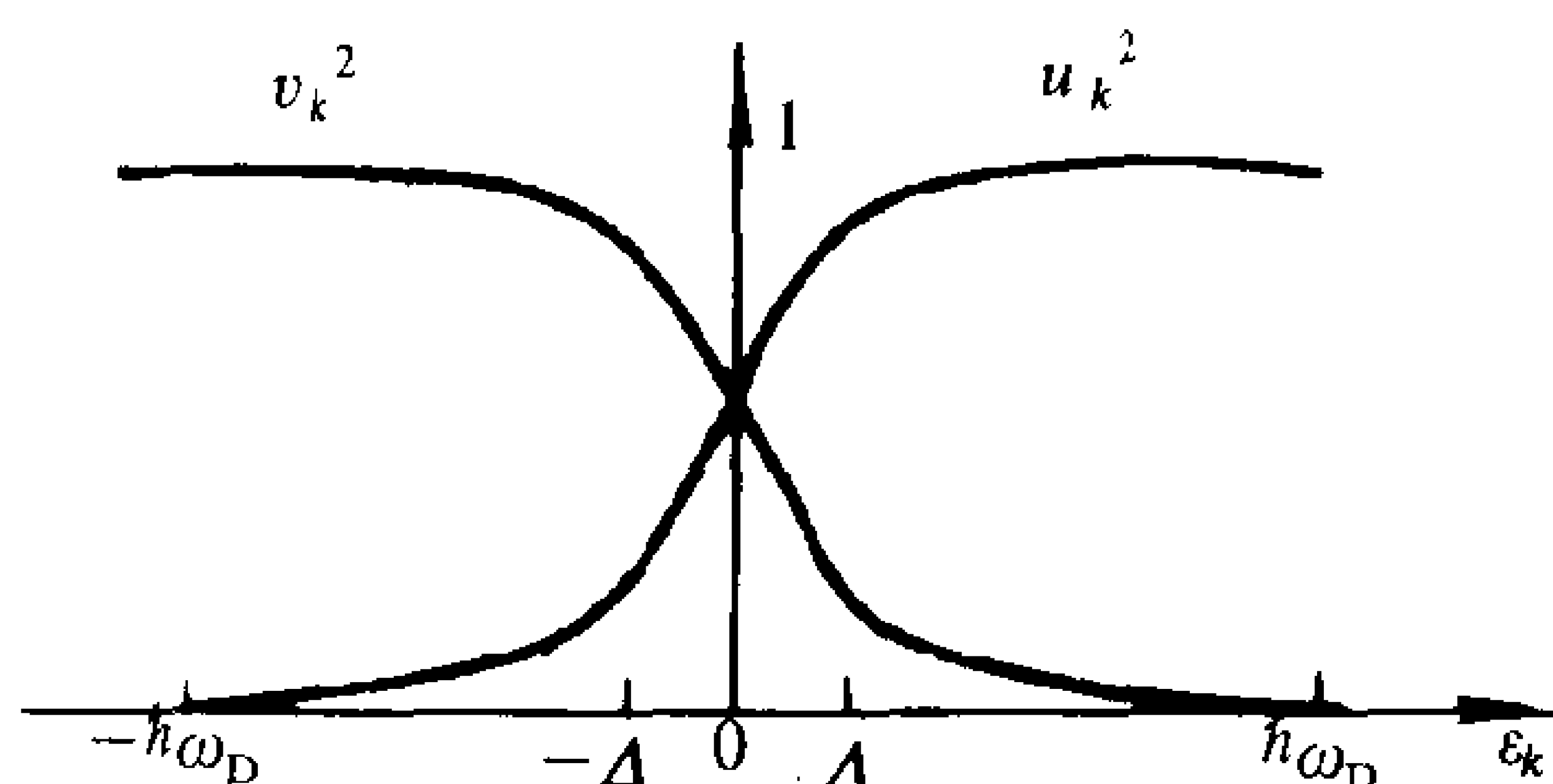


图 5-9　BCS 理论中几率数 v_k^2、u_k^2 与电子能量 ε_k 的关系

5. $T=0$ 时 BCS 激发态与能隙

假设 W_{12} 表示从超导基态拆散一对电子($\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$)后系统激发态的能量，拆对后的电子跃迁到 $\boldsymbol{k}_1\uparrow$、$\boldsymbol{k}_2\downarrow$ 两个单电子态上.

与基态能量 W_0(5-26式)相比，由于($\boldsymbol{k}_1\uparrow$，$-\boldsymbol{k}_1\downarrow$)和($\boldsymbol{k}_2\uparrow$，$-\boldsymbol{k}_2\downarrow$)态上不能再有对态电子，因而动能减少 $2\varepsilon_{k_1}v_{k_1}^2+2\varepsilon_{k_2}v_{k_2}^2$，

但一对电子拆散后又比原来多了两个单电子的动能 $\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}$.

同时 W_0 中的势能部分也相应要减少，因为 $\boldsymbol{k}_1$、$\boldsymbol{k}_2$ 已被单电子占据，对态跃迁不能在其间发生，(5-26式)求和中需减少四项:

$$-V\sum_k\sum_{k'}u_kv_ku_{k'}v_{k'}-[-V\sum_k u_kv_ku_{k_1}v_{k_1}-V\sum_{k'}u_{k'}v_{k'}u_{k_1}v_{k_1}$$
$$-V\sum_k u_kv_ku_{k_2}v_{k_2}-V\sum_{k'}u_{k'}v_{k'}u_{k_2}v_{k_2}]$$

注意到 $\Delta=V\sum_k u_kv_k$ ，有 ，

$$W_{12}-W_0=\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}-2(v_{k_1}^2\varepsilon_{k_1}+v_{k_2}^2\varepsilon_{k_2})$$
$$+2\Delta(u_{k_1}v_{k_1}+u_{k_2}v_{k_2})$$

利用(5-28)式

$$W_{12}-W_0=\varepsilon_{k_1}+\varepsilon_{k_2}-\varepsilon_{k_1}\left(1-\frac{\varepsilon_{k_1}}{\Delta^2+\varepsilon_{k_1}^2}\right)-\varepsilon_{k_2}\left(1-\frac{\varepsilon_{k_2}}{\Delta^2+\varepsilon_{k_2}^2}\right)$$
$$+\Delta\left(1-\frac{\varepsilon_{k_1}^2}{\Delta^2+\varepsilon_{k_1}^2}\right)^{\frac{1}{2}}+\Delta\left(1-\frac{\varepsilon_{k_2}^2}{\Delta^2+\varepsilon_{k_2}^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

整理得

$$W_{12}-W_0=E_{k_1}+E_{k_2} \tag{5-33}$$

其中 $E_{k_1}=\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_{k_1}^2}$ ， $E_{k_2}=\sqrt{\Delta^2+\varepsilon_{k_2}^2}$ (5-34)

E_{k_1} 和 E_{k_2} 显然是"破对电子"(the broken pair)的能量，拆对后的两电子很像自由电子. 但严格说是准粒子(也称元激发)，由 $\Delta=V\sum_k u_kv_k$ 看出，"破对电子"不是孤立的激发电子，它们的能量 E_{k_i} 由整个电子系统状态决定.

根据以上分析可以看出，$W_{12}-W_0$ 是破坏一个库柏对产生一对准粒子的激发能. 波矢为 k_i 的一个准粒子是指 $k_i\uparrow$ 态占据，而其互补态 $-k_i\downarrow$ 空着. 当 $\varepsilon_{k_i}>0$ 时，根据图5-9，占有几率 $v_{k_i}^2$ 小，这说明在破对前这两个态多半是空的，而在破对后 $k_i\uparrow$

态上肯定有了一个电子($-k_i\downarrow$ 态仍然空着)，因此可以把这个单激发准粒子看成出现在 $k_i\uparrow$ 态的电子. 当 $\varepsilon_{k_i}<0$ 时，根据图5-9，$v_{k_i}^2\sim 1$，则破对前这两个态多半被占据，而破对后，$k_i\uparrow$ 态仍被占据，$-k_i\downarrow$ 态变成空态，对比分裂前后，用 $-k_i\downarrow$ 态上出现一个空穴来描述这个准粒子激发更为合适些. 因此，准粒子可以看成电子和空穴的混合态，$\varepsilon_k>0$ 时，电子成份大，$\varepsilon_k<0$ 时空穴成份大. 当 $\varepsilon_k=0$ 时，E_{k_i} 有最小值 Δ，这就是说拆散一个库柏对能量最低限为 2Δ.

$T=0\,\mathrm{K}$ 时，全部电子组成对态，这是超导基态，能量为 W_0. 当只有一个电子对拆开后，最低激发态能量为 $W_{12}=W_0+2\Delta$，这意味 W_{12} 与 W_0 之间 2Δ 间隔内，系统不可能再具有其他能量值. 即基态与最低激发态之间存在能隙，能隙宽度 $E_g=2\Delta$(参看图 2-5图 b). 根据(5-27)式，能隙的大小取决于全部电子对的状态，因此能隙本身也是一种集体效应.

6. 凝聚能 W_0-W_N

$T=0\,\mathrm{K}$ 时，正常态的费米球占据态与非占据态以费米面为截然分明的界线. 而超导态不同，由于库柏对的形成，在 E_F 之下有空态的几率，在 E_F 之上有占据的几率(图 5-10a)，因此 $T=0\,\mathrm{K}$ 时超导基态的费米面变模糊了(图 5-10b). 粗看起来超导基态似乎比正常态能量高，其实这里只考虑了动能，电子间还有吸引势能存在，使超导基态能量 W_0 低于正常态能量 W_N，差值 W_0-W_N 称为凝聚能，下面我们证明凝聚能为负值.

由(5-26)式

$$W_0=2\sum_k\varepsilon_k v_k^2-V\sum_k\sum_{k'}u_k v_k u_{k'} v_{k'}$$

利用

$$\Delta=V\sum_k u_k v_k$$

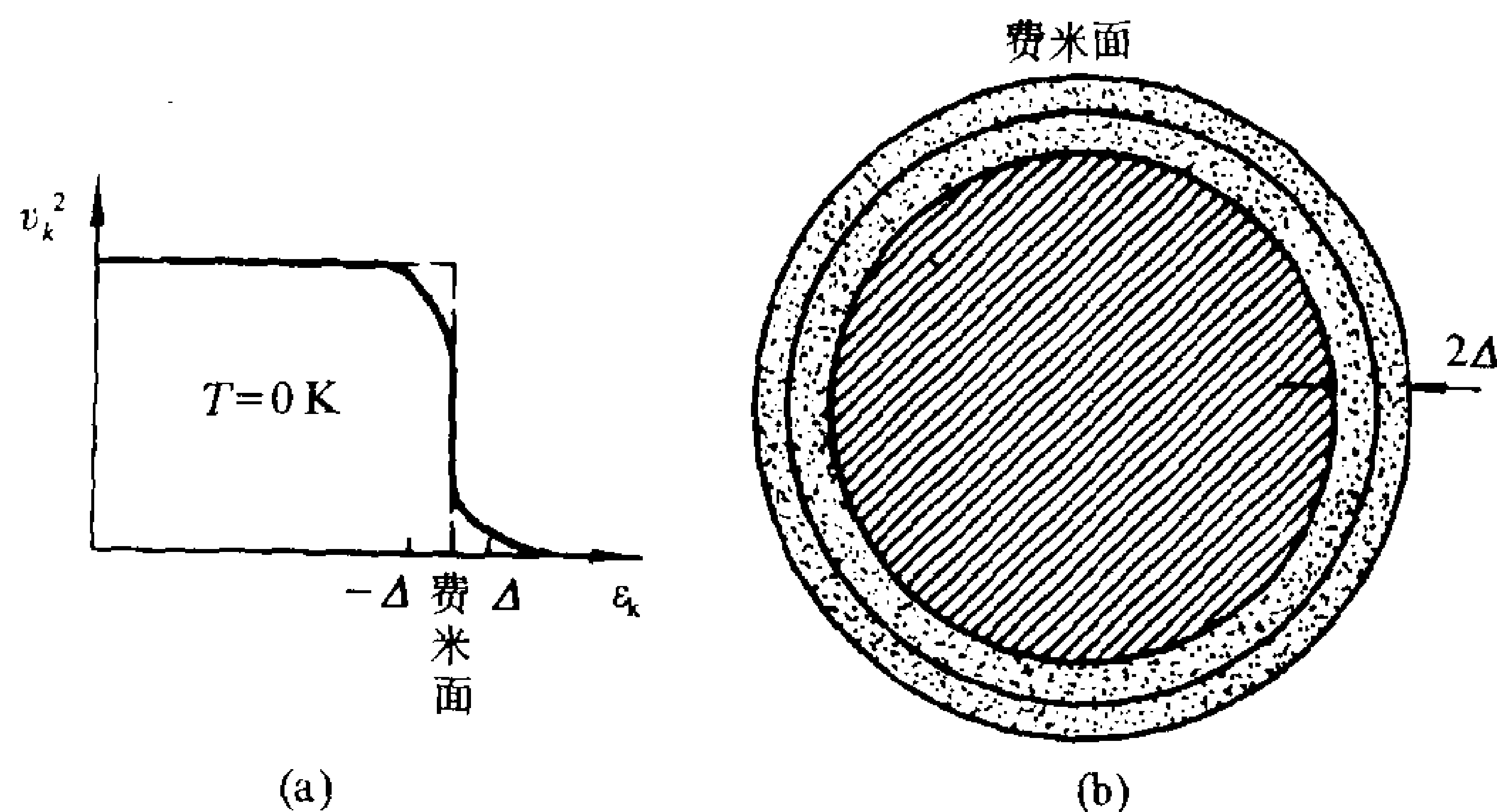


图5-10 $T=0\,\mathrm{K}$ 时，费米面附近超导电子分布情况

有

$$W_0 = 2\sum_k \varepsilon_k v_k^2 - \frac{\Delta^2}{V}$$

$$= 2\sum_{k>k_F} \varepsilon_k v_k^2 + 2\sum_{k<k_F} \varepsilon_k v_k^2 - \frac{\Delta^2}{V}$$

根据(图 5-9)， $v_k^2 = 1 - u_k^2$ ， $u_k^2(-\varepsilon_k) = v_k^2(\varepsilon_k)$，

$$W_0 = 2\sum_{k>k_F} \varepsilon_k v_k^2 + 2\sum_{k<k_F} \varepsilon_k - 2\sum_{k<k_F} \varepsilon_k u_k^2 - \frac{\Delta^2}{V}$$

注意到 $W_N = 2\sum\limits_{k<k_F} \varepsilon_k$， 因此

$$W_0 - W_N = 2\sum_{k>k_F} \varepsilon_k v_k^2 + 2\sum_{k>k_F} \varepsilon_k v_k^2 - \frac{\Delta^2}{V}$$

$$= 4\sum_{k>k_F} \varepsilon_k v_k^2 - \frac{\Delta^2}{V}$$

将(5-28)代入上式:

$$W_0 - W_N = 2\sum_{k>k_F} \varepsilon_k \left(1 - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_k^2}}\right) - \frac{\Delta^2}{V}$$

$$= 2N(0)\int_0^{\hbar\omega_D} \varepsilon\left(1 - \frac{\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon^2}}\right)\mathrm{d}\varepsilon - \frac{\Delta^2}{V}$$

利用公式 $\int \frac{x^2 dx}{\sqrt{x^2+a^2}} = \frac{x}{2}\sqrt{x^2+a^2} - \frac{a^2}{2}\frac{dx}{\sqrt{x^2+a^2}}$

$$W_0 - W_N = N(0)\hbar^2\omega_D^2 - N(0)\hbar\omega_D\sqrt{\hbar^2\omega_D^2+\Delta^2}$$

$$+N(0)\Delta^2\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon^2}} - \frac{\Delta^2}{V}$$

将能隙方程(5－31a)代入上式，合并化简得

$$W_0 - W_N = N(0)\hbar^2\omega_D^2\left[1-\sqrt{1+\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_D}\right)^2}\right].$$

在弱耦合极限下，根据(5－32)有

$$|\Delta| \ll \hbar\omega_D$$

因此

$$W_0 - W_N \approx N(0)\hbar^2\omega_D^2\left[1-1-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_D}\right)^2\right]$$

$$= -\frac{N(0)}{2}\Delta^2 < 0 \qquad (5\text{-}35)$$

这表明超导基态能量低于正常态能量，因此超导相变必然发生．$(1/2)N(0)\Delta^2$ 应该是系统转变为超导态时所释放的凝聚能，根据超导热力学，它等于 $(1/2)\mu_0 H_c^2$．

§5-4 超导激发态（$T\neq 0$ K的 BCS 理论）

在 $T=0$ K 时超导系统波函数由(5－17)描写，其中仅对 $|00\rangle$，$|11\rangle$ 对态求和．$T\neq 0$ 时，热运动会使部分库柏对拆开，而产生热激发的准粒子．此时，我们必须允许 $|01\rangle$ 和 $|10\rangle$ 态的存在，我们引入 f_k 表示 $|01\rangle$ 或 $|10\rangle$ 被准粒子占据的几率．

为保证电子系统处于热力学平衡态，我们应取自由能 F 为极小值．F 表达式为

$$F = W_{KE} + W_{PE} - TS \qquad (5\text{-}36)$$

动能项的组成来自准粒子和超导电子对两部分的贡献

$$W_{KE}=\sum_{k}[2\varepsilon_k f_k+(1-2f_k)v_k^2\cdot 2\varepsilon_k]\tag{5-37}$$

上式中第一项是占据 $|01\rangle$ 或 $|10\rangle$ 的准粒子相等贡献的动能和. 由于对态($\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k}\downarrow$)中,只要有一个态被准粒子占据,就不能被超导电子对占据. 因此电子对占据的几率为$(1-2f_k)$. (5-37)式中第二项就是 $|11\rangle$ 电子对的动能贡献.

另外,因为$|11\rangle$、$|1'1'\rangle$ 即对态($\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k}\downarrow$)、($\boldsymbol{k}'\uparrow,-\boldsymbol{k}'\downarrow$)都必须被电子对占据,对态之间才能发生相互作用,据(5-24)式,F 中的势能项应写成:

$$W_{PE}=-V\sum_{kk'}u_k v_k u_{k'}v_{k'}(1-2f_k)(1-2f_{k'})\tag{5-38}$$

由于超导电子的熵为零,F 中含熵的一项只由热激发准粒子贡献,直接可套用统计物理学中理想费米气体熵的公式:

$$S=-2k_B\sum_{k}[f_k\ln f_k+(1-f_k)\ln(1-f_k)]\tag{5-39}$$

因为$f_k=f_{-k}$,k 态与$-k$ 态的熵相等,(或说对每一$\boldsymbol{k}$值可有两种自旋选择),所以求和号前出现 2 倍因子.

将(5-37)—(5-39)代入(5-36),整个系统的自由能:

$$F=2\sum_{k}\varepsilon_k[f_k+v_k^2(1-2f_k)]-V\sum_{kk'}u_k v_k u_{k'}v_{k'}(1-2f_k)(1-2f_{k'})$$
$$+\ 2k_B T\sum_{k}[f_k\ln f_k+(1-f_k)\ln(1-f_k)]\tag{5-40}$$

这里 F 的表达式是以 v_k 和f_k 为变量的显函数形式,v_k 和 f_k 是待定参量. 它们的形式由 F 取极值条件确定.

1. 变分法确定 v_k

对 v_k 求自由能极小值,$\dfrac{\partial F}{\partial v_{k_1}}=0$,($k_1$ 为任意波矢值,k,k' 都可能取 k_1 值)得:

$$2\varepsilon_{k_1}(1-2f_{k_1})\cdot\ 2v_{k_1}-V\left[\sum_{k'}u_{k'}v_{k'}(1-2f_{k'})(1-2f_{k_1})\frac{\partial(v_k\sqrt{1-v_{k_1}^2})}{\partial v_{k_1}}\right]$$

$$-V\left[\sum_k u_kv_k(1-2f_k)(1-2f_{k_1})\right]\frac{\partial(v_{k_1}\sqrt{1-v_{k_1}{}^2})}{\partial v_{k_1}}=0$$

化简后得

$$2\varepsilon_{k_1}\cdot\ v_{k_1}-V\sum_k u_kv_k(1-2f_k)\cdot\ \frac{1-2v_{k_1}^2}{\sqrt{1-v_{k_1}^2}}=0 \tag{5-41}$$

$$\text{令}\ \Delta(T)=V\sum_k u_kv_k(1-2f_k) \tag{5-42}$$

式中最后一个因子与 $T=0\mathrm{K}$ 时 Δ 表达式(5-27)不同．由于 f_k 与温度有关，(5-42)式表示出能隙参量的温度依赖性质．又因为 k_1 任意，可将(5-41)中的角标 k_1 换写成 k，得

$$2\varepsilon_kv_k-\Delta(T)\ \frac{1-2v_k^2}{\sqrt{1-v_k^2}}=0$$

移项，两边平方后为

$$v_k^4-v_k^2+\frac{\Delta^2(T)}{4[\varepsilon_k^2+\Delta^2(T)]}=0$$

解得

$$v_k{}^2=\frac{1}{2}\left[1-\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right],\quad v_k=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1-\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5-43a}$$

$$u_k{}^2=\frac{1}{2}\left[1+\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right],\quad u_k=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1+\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5-43b}$$

其中

$$E_k=\sqrt{\varepsilon_k^2+\Delta^2(T)}\ , \tag{5-44}$$

与(5-34)类似，E_k 代表准粒子的能量．此外，

$$u_kv_k=\frac{1}{2}\left[1-\frac{\varepsilon_k^2}{\varepsilon_k^2+\Delta^2(T)}\right]^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}\left[\frac{\Delta(T)}{\sqrt{\varepsilon_k^2+\Delta^2(T)}}\right] \tag{5-45}$$

2. 变分法确定 f_k

对 f_k 求自由能极小值以确定 f_k 表达式．利用(5－40)式，方程 $\dfrac{\partial F}{\partial f_{k_1}}=0$ 是

$$2\varepsilon_{k_1}(1-2v_{k_1}{}^2)+4V\sum_k u_k v_k(1-2f_k)u_{k_1}v_{k_1}+2k_B T\ln\frac{f_{k_1}}{1-f_{k_1}}=0$$

利用(5－42)、(5－44)、(5－45)式，上式化为

$$\varepsilon_{k_1}\cdot\frac{\varepsilon_{k_1}}{E_{k_1}}+2\Delta(T)\cdot\frac{1}{2}\frac{\Delta(T)}{E_{k_1}}+k_B T\ln\frac{f_{k_1}}{1-f_{k_1}}=0$$

即

$$E_{k_1}=-k_B T\ln\frac{f_{k_1}}{1-f_{k_1}}$$

将 k_1 换写成 k，得

$$f_k=f(E_k)=\frac{1}{e^{E_k/k_B T}+1} \tag{5-46}$$

这是热激发准粒子的分布函数，与正常电子的费米分布具有相同的形式．由此看出将 E_k 定义为准粒子能量是合理的．由于 E_k 与温度有关，因而 f_k 随温度的变化比费米分布复杂得多．

3. BCS 理论的 T_c 方程

将(5－45)代入(5－42)，得到有限温度下的能隙方程：

$$\Delta(T)=\frac{V}{2}\sum_k(1-2f_k)\cdot\frac{\Delta(T)}{\sqrt{\varepsilon_k{}^2+\Delta^2(T)}} \tag{5-47}$$

将对 k 求和改为对 ε 积分，上式变为

$$1=2\times\frac{V}{2}\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{N(0)\,d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2(T)}}\left(1-\frac{2}{e^{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta(T)^2}/k_B T}+1}\right)$$

这里用到了(5－46)式和(5－44)式，同时，由于 $\hbar\omega_D \ll E_F$ 可以将 $N(0)$ 作为常数提出积分号外

$$\frac{1}{N(0)V}=\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2(T)}}\ \mathrm{th}\,\frac{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2(T)}}{2k_B T} \tag{5-48}$$

当 T 达到超导转变温度即 $T=T_c$ 时，$\Delta(T_c)=0$，代入上方程得到有关 T_c 的方程：

$$\frac{1}{N(0)V}=\int_0^{\hbar\omega_D}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\,\text{th}\,\frac{\varepsilon}{2k_BT_c}$$

令 $x=\dfrac{\varepsilon}{2k_BT_c}$，进行分部积分：

$$\frac{1}{N(0)V}=\int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}}\frac{dx}{x}\,\text{th}x\frac{1}{2k_BT_c}$$

$$=\ln\frac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}\cdot\text{th}\,\frac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}-\int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}}dx\ln x\,\text{sech}^2x$$

由于 $\hbar\omega_D=k_B\Theta_D$，一般金属德拜温度 Θ_D 近似为几百 K，而 $T_c\sim 1\text{K}$，因而 $\hbar\omega_D\gg k_BT_c$。于是有 $\text{th}\,\dfrac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}\sim 1$，且积分上限可改写成 ∞，上式变为

$$\frac{1}{N(0)V}=\ln\frac{\hbar\omega_D}{2k_BT_c}-\int_0^{\infty}dx\ln x\,\text{sech}^2x$$

利用欧拉积分公式：$\displaystyle\int_0^{\infty}dx\ln x\,\text{sech}^2x=-\ln\left(\frac{4e^{\gamma}}{\pi}\right)$

其中 $\gamma\approx 0.5772$ 称为欧拉常数 $\dfrac{2e^{\gamma}}{\pi}\approx 1.13$. 方程进一步简化为

$$\frac{1}{N(0)V}=\ln\left(\frac{2e^{\gamma}}{\pi}\quad\frac{\hbar\omega_D}{k_BT_c}\right)$$

因而解出弱耦合条件下 BCS 理论的 T_c 方程.

$$k_BT_c\approx 1.13\hbar\omega_D\ e^{-\frac{1}{N(0)V}}\qquad(5-49)$$

方程包含着同位素效应，因为 $\omega_D\sim\left(\dfrac{\beta}{M}\right)^{1/2}$，这里 β 是晶格的力常数，而 V 又与 M 无关，因此有 $T_c\propto M^{-1/2}$．从方程看出，V 越大也就是电－声子作用越强，超导转变温度 T_c 越高．这就解释了为什么良导体(例如 Cu、Ag、Au、K、Na 等) 往往不是超导体，而

不良导体(例如 Hg、Pb、Zn 等)在低温下却能呈现超导电性.

将 $T=0\,\mathrm{K}$ 时能隙方程(5－32)与(5－49)对照,得出

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}=3.52 \tag{5－50}$$

表 (5-1)列出几种元素超导体 $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$ 的值,除了 Pb、Hg 属于强耦合特例外,其它均与 BCS 理论值 3.52 值相近.

表 5-1 隧道效应测量 $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$ 的结果

超导元素	$2\Delta(0)/k_B T_c$
Al	3.37±0.1
Cd	3.20±0.1
Hg	4.60±0.1
In	3.63±0.1
Nb	3.84±0.06
Pb	4.29±0.04
Sn	3.46±0.1
Ta	3.60±0.1

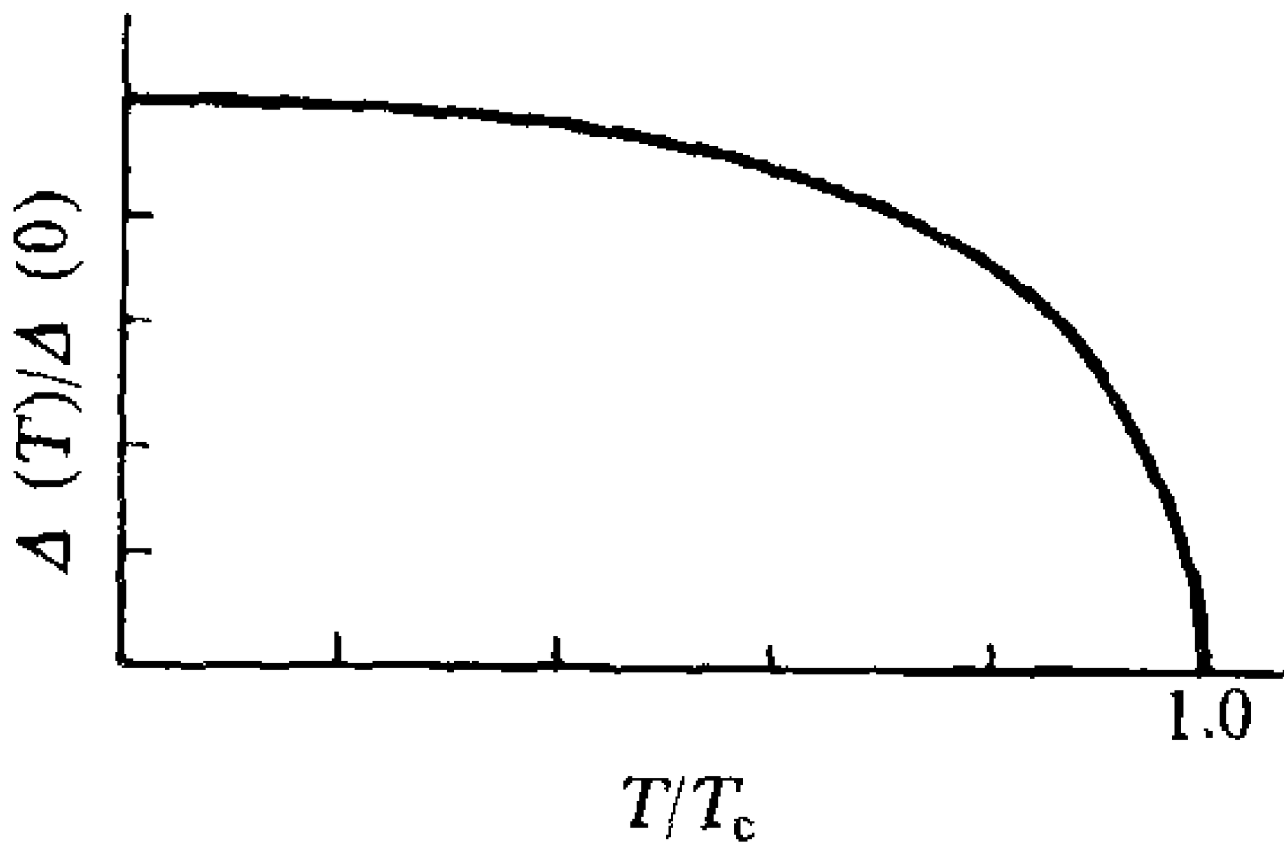


图5-11 BCS 理论的能隙与温度的变化

4. 能隙与温度的关系

$T>0\,\mathrm{K}$ 时,能隙参量 $\Delta(T)$ 对温度的依赖关系,可由(5－48)式用数值法解出,既然是数值计算,我们不再做复杂的详细推导,只直接写出结果. $\Delta(T)$ 关系曲线与实验测量相符,如图 5-11 所示,$\Delta(T)$ 随 T 的变化大致可分两个温度段,函数关系分别是(5－51),(5－52).

$0<T<0.6T_c$:

$$\Delta(T)\approx\Delta(0)-[2\pi\Delta(0)k_B T]^{\frac{1}{2}}\,e^{-\Delta(0)/k_B T} \tag{5－51}$$

能隙随温度的变化是指数式缓慢变化,由于 $e^{-\Delta(0)/k_B T}\approx 0$,所以此温度段 $\Delta(T)$ 对温度不敏感,$\Delta(T)\approx\Delta(0)$,这说明热激发准粒

子较少，$\Delta(T)$ 几乎是常数．

$T>0.6T_c$：

$$\Delta(T)\approx 3.06k_B T_c\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-52}$$

在 T_c 附近，$\Delta(T)$ 随 (T_c-T) 的平方根变化，$\Delta(T)$ 随 T 趋近 T_c 而陡直下降至零．正如我们在§5-3讲到的，系统总吸引势能的大小依赖于电子对态跃迁数的多少，温度升高，破坏了库柏对．$\boldsymbol{k}_i$ 态被准粒子占据后，势能求和式中不仅失去了 $(\boldsymbol{k}_i\uparrow, -\boldsymbol{k}_i\downarrow)$ 对态的贡献，而且会使其余库柏对可能参于的散射事件总数减少，因此导致总互作用势能降低．从式(5-42)看出：吸引势的减少意味着能隙的减小，因此随着温度升高，准粒子激发增加，能隙不断减小，直至 $T=T_c$，能隙减为零．

5. 库柏对的扩展范围

由于电子对的两电子之间有效吸引作用很弱：电子对结合能 = 能隙 $2\Delta(0)=3.5\,k_B T_c\approx 10^{-4}$ eV，远小于结合成分子的原子间束缚能(大约 1eV 数量级)，因此电子对的结合必然很松散，双电子所缔合的波函数以原子尺度看延伸的范围要大得多，而不会像双原子分子那样限制在比较小的区域内(数量级为 10^{-8}cm)．

可以用不确定性关系估计出库柏对空间尺度 ξ_0．由于结对电子是在费米面附近，设电子的动量 $p\approx p_F$，不确定度为 Δp，不确定性关系：

$$\Delta p\cdot\xi\approx\hbar$$

相应的动能不确定度为

$$\Delta\left(\frac{p^2}{2m}\right)=\frac{p}{m}\cdot\Delta p\approx\frac{p_F}{m}\cdot\frac{\hbar}{\xi}$$

只有当动能不确定度小于能隙(即库柏对结合能)时，库柏对才不致被破坏：

$$\frac{p_F}{m}\cdot\frac{\hbar}{\xi}\lesssim\Delta(0)$$

即 $\xi \gtrsim \frac{\hbar p_F}{m\Delta(0)}$ 或 $\xi \gtrsim \frac{\hbar v_F}{\Delta(0)}$ (5-53)

$\Delta(0)$ 由 $T_c < 10\,\text{K}$ 估计，p_F 或 v_F 由 $E_F \sim 1\text{eV}$ 量级估计，具体计算表明库柏对尺度 $\xi_0 \sim 10^{-4}\text{cm}$，大约是原子间距的 10^4 倍，这说明一个电子对在空间伸展到几千个原子的范围(电子数与原子数同一数量级)，会使得在原子间距的长度内盘根错节，重叠堆积着成千上万的库柏对，它们的运动互相关联，大量电子对相互耦合，要打散其中一个库柏对就不那么容易了，从而形成超导基态的相对稳定性．从这里看出，超导电性不是单个电子对的性质，而是系统整体的集体行为．

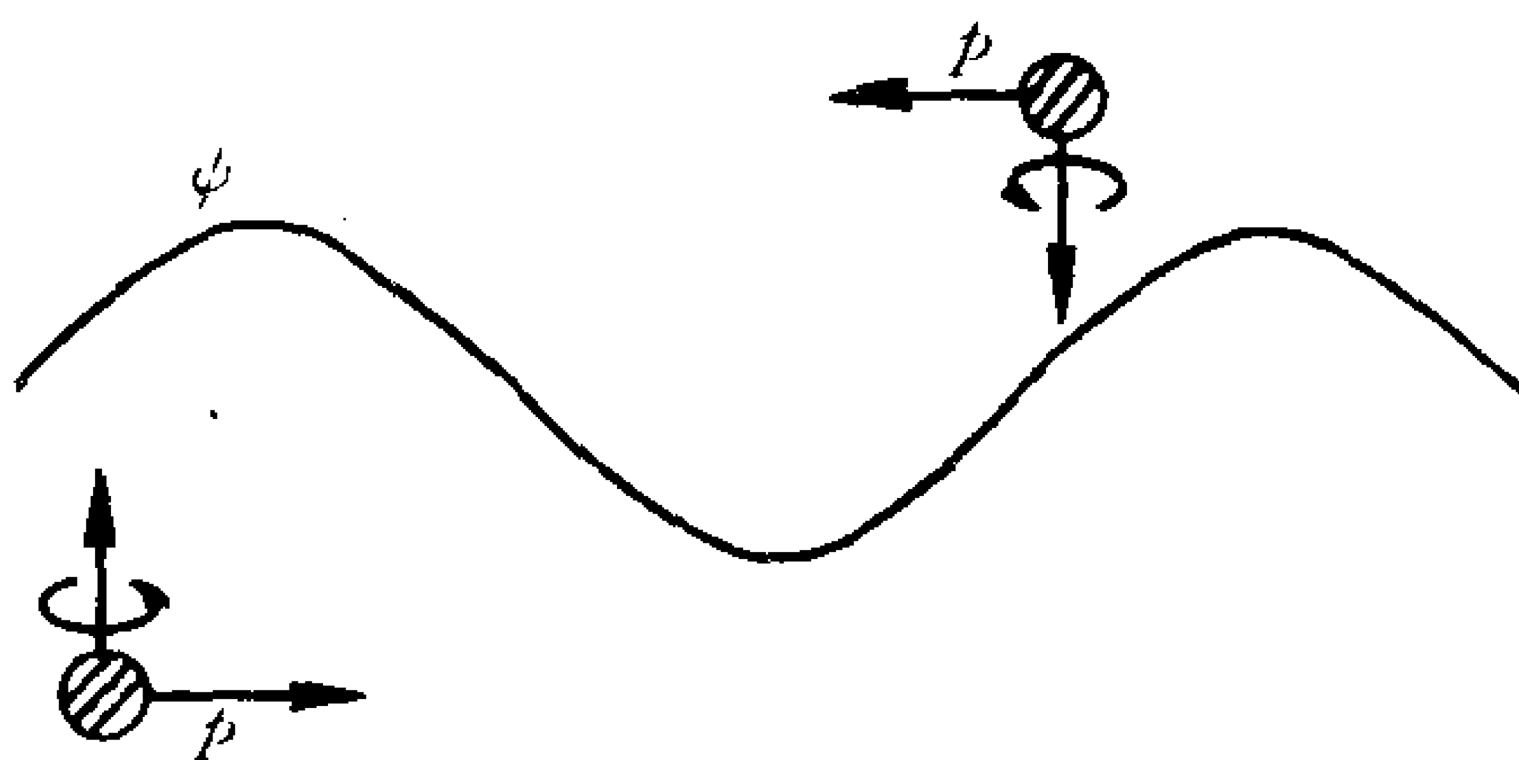


图 5-12 库柏对示意图．电子自旋方向相反，动量方向相反．以原子尺度看彼此分开相当大的距离

(取自汤发宇译《近代物理学基础》)

在 BCS 理论中，定义 $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)}$，$1/\pi$ 是为了理论讨论方便加入的．ξ_0 称为 BCS 相干长度，描述电子运动关联的空间尺度．

§5-5 BCS 理论对超导宏观现象的解释

BCS 理论作为一个成功的超导理论，应能用统一的微观机制说明超导的全部基本现象．除了前边提到的 T_c 方程和同位素效应外，这一节再介绍 BCS 理论对其他超导宏观现象的解释．

1. 超导电子比热容

根据(5－39)式，超导态的熵

$$s=-2k_{\mathrm{B}}\sum_{k}[f_k\ln f_k+(1-f_k)\ln(1-f_k)] \tag{5－54}$$

其中

$$f_k=\frac{1}{e^{E_k/k_{\mathrm{B}}T}+1}=\frac{1}{e^{\beta E_k}+1} \tag{5－55}$$

$$E_k=\sqrt{\varepsilon_k{}^2+\Delta^2(T)} \tag{5－56}$$

$$\varepsilon_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E_{\mathrm{F}}$$

前面已讲过f_k 表示能量为E_k 的准粒子态的占有几率，ε_k 表示从费米能量算起的组成库柏对的单电子动能．从(5－54)看出，超导态的熵只由热激发准粒子贡献，电子对的熵为零．

根据热力学公式，超导电子比热容

$$c_{\mathrm{es}}=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)$$

将(5－54)式代入上式微商：

$$c_{\mathrm{es}}=-2k_{\mathrm{B}}T\sum_{k}\left[\frac{\partial f_k}{\partial T}+\ln f_k\cdot\frac{\partial f_k}{\partial T}-\frac{\partial f_k}{\partial T}-\frac{\partial f_k}{\partial T}\ln(1-f_k)\right]$$

$$=-2k_{\mathrm{B}}T\cdot\left(-\frac{1}{kT^2}\right)\sum_{k}\left[\frac{\partial f_k}{\partial\beta}\cdot\ln\frac{f_k}{1-f_k}\right]$$

$$\because\quad \ln\frac{f_k}{1-f_k}=-\beta E_k$$

$$\therefore\quad c_{\mathrm{es}}=-2\beta^2k_{\mathrm{B}}\sum_{k}E_k\frac{\partial f_k}{\partial\beta} \tag{5－57}$$

$$=-2\beta^2k_{\mathrm{B}}\sum_{k}E_k\frac{\partial f_k}{\partial(\beta E_k)}\left(E_k+\beta\frac{\mathrm{d}E_k}{\mathrm{d}\beta}\right)$$

$$=2\beta k_{\mathrm{B}}\sum_{k}\left(-\frac{\partial f_k}{\partial E_k}\right)\left(E_k{}^2+\frac{1}{2}\beta\frac{\mathrm{d}\Delta^2(T)}{\mathrm{d}\beta}\right)$$

第一项来自准粒子能量的贡献，第二项来自能隙宽度随温度的变化率，下面证明这后一项是导致($T=T_c$ 时)电子比热容跃变的原因.

当 $T=T_c$ 时，$E_k=\varepsilon_k$，第一项变为

$$
\begin{aligned}
&2\beta k_B\sum_k\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right)\varepsilon_k^2 \\
&=2\beta k_B N(0)\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)\varepsilon^2 d\varepsilon \\
&=4\beta k_B N(0)\int_0^{\infty}\frac{e^{\beta\varepsilon}}{(e^{\beta\varepsilon}+1)^2}\varepsilon^2 d\varepsilon
\end{aligned}
$$

利用 $\int_0^{\infty}\frac{e^x}{(e^x+1)^2}x^2 dx=\frac{\pi^2}{6}$，积分结果表明上式代表正常电子比热容

$$
c_{en}=\frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(0)T \tag{5-58}
$$

则第二项代表比热容跃变

$$
\begin{aligned}
\Delta c&=c_{es}-c_{en} \\
&=N(0)k_B\beta^2\left(\frac{d\Delta^2}{d\beta}\right)_{T=T_c}\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon \\
&=N(0)\left(-\frac{d\Delta^2}{dT}\right)_{T=T_c}
\end{aligned} \tag{5-59}
$$

在 T_c 附近，由 $\Delta(T)$ 的近似式(5-52)可得

$$
\frac{-d\Delta^2}{dT}\approx 9.36k_B T_c
$$

因此有

$$
\Delta c(T_c)\approx 9.4N(0)k_B^2 T_c \tag{5-60}
$$

与 c_{en} 的比值是无量纲常数:

$$
\left.\frac{\Delta c}{c_{en}}\right|_{T_c}=1.43 \tag{5-61}
$$

对于弱耦合元素超导体，此值基本与实验值相符，如表 5-2，只有 Hg 和 Pb 偏差较大，它们属于强耦合情况.

表 5-2 $(c_{es}-c_{en})/c_{en}$ 实验值

超导体	$(c_{es}-c_{en})/c_{en}$
Al	1.40
Cd	1.40
Ga	1.44
Hg	2.37
Nb	1.87
Pb	2.71
U	1.36　1.52
V	1.49

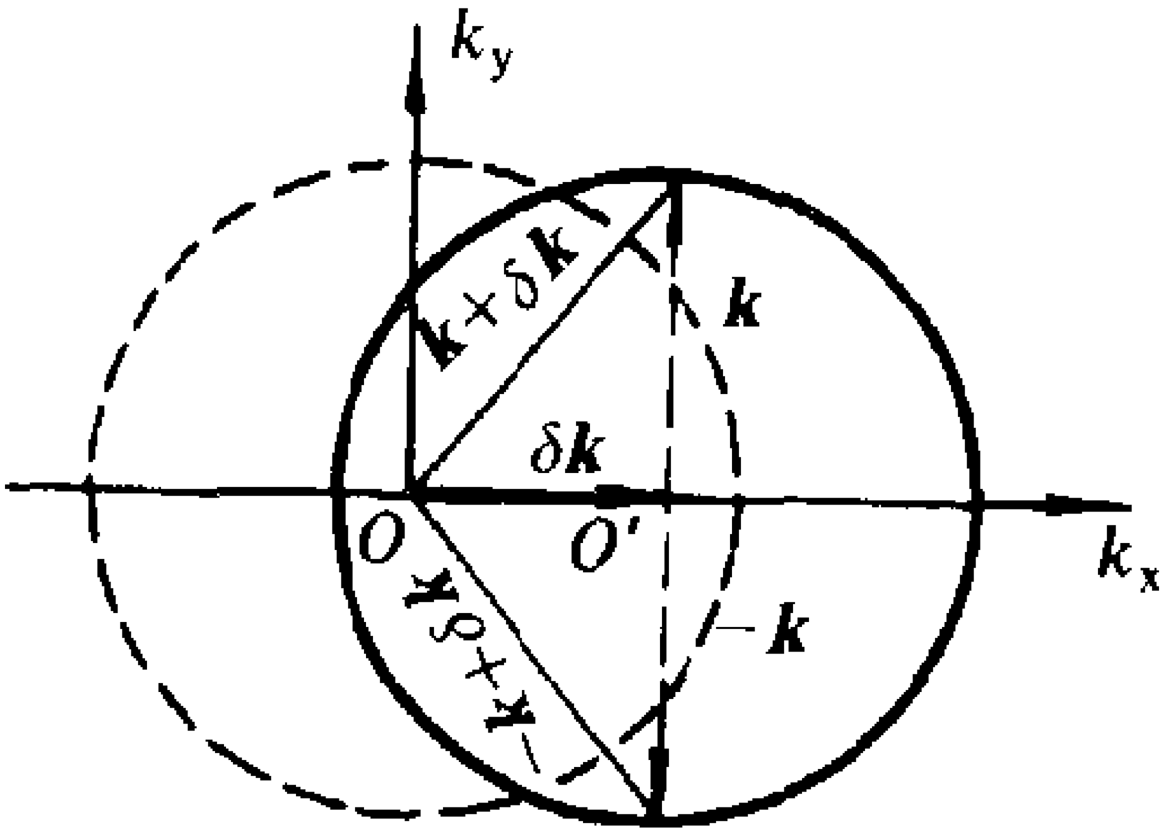


图 5-13 超导体的载流态，费米球整体平移 δk

2. 零电阻

在 5-3 节，我们描述过超导基态的物理图象，$\boldsymbol{k}\uparrow$ 态与 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 态的电子两两结合成对，在 $\boldsymbol{k}$ 空间状态分布是个各向同性的费米球. 每个库柏对的总动量为零. 假如由于某种原因，在超导体中激发了一定向电流，使得所有电子对都获得一定向动量，每个库柏对的状态就变为$[(\boldsymbol{k}+\delta\boldsymbol{k})\uparrow, (-\boldsymbol{k}+\delta\boldsymbol{k})\downarrow]$，这相当于费米球整体平移了 $\delta\boldsymbol{k}$（图 5-13）. 若系统处于正常态，在无外电场情况下，这种平移是难于维持的，由于晶格散射的存在，偏离的费米球 O' 将很快返回原来的中心位置 O. 电流也将迅速衰减为零. 对于超导态则情况不同. 载流时每个库柏对总动量为 $(\boldsymbol{k}+\delta\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}+\delta\mathbf{k})\hbar=\hbar(2\delta\boldsymbol{k})$，在晶格的散射作用中，只能由一对态 $[(\boldsymbol{k}_i+\delta\boldsymbol{k})\uparrow,(-\boldsymbol{k}_i+\delta\boldsymbol{k})\downarrow]$ 变到另一对态$[(\boldsymbol{k}_j+\delta\boldsymbol{k})\uparrow, (-\boldsymbol{k}_j+\delta\boldsymbol{k})\downarrow]$，散射前后，每个电子对总动量 $\hbar(2\delta\boldsymbol{k})$ 守恒，整个超导电子对集合的定向速度 $\frac{\hbar\delta\boldsymbol{k}}{m}$ 不变，相应的电流密度：

$$j_s = \frac{n_s}{2}(-2e) \cdot \frac{\hbar\delta\boldsymbol{k}}{m} = -\frac{n_s e\hbar\delta\boldsymbol{k}}{m} \tag{5-62}$$

也维持不变,这说明超导电流是无阻的. 因此费米球的偏离状态在无电场的情况下也会维持下去.

只有当一个或多个电子对破裂产生准粒子,相应的库柏对不再对超导电流有贡献,才会引起超导电流密度减小. 而我们已知,准粒子激发是一种集体效应;由于电子间强烈的相关性,要拆散一个库柏对,不能企图仅只改变一对电子的状态,而要改变系统的总波函数;即不仅向一对电子提供能量,而必须给整个电子系统提供能量. 根据§5-3 计算,这个能量值至少等于能隙值 2Δ. 当 $\delta\boldsymbol{k}$ 较小时,电流密度低. 每一库柏对定向运动的附加动能小,无法提供 2Δ. 因而,由于存在能隙,晶格散射只能使电子对在对态间跃迁,跃迁前后始终保持动量守恒,所以不产生电阻. 这就解释了零电阻效应.

根据以上分析可知,对每一超导体都存在一个超导电流密度的上限 J_c. 这时,在外场驱动下,整个系统附加的总动能将大于超导转变的凝聚能,J_c 可从下式估计: 当

$$\delta W_{KE} \geqslant W_n - W_0 \tag{5-63}$$

超导态不再是稳定的,所有库柏对将拆散为正常态. 上式中

$$\delta W_{KE} = \frac{n_s}{2} \cdot \frac{1}{2}(2m)\left(\frac{\hbar\delta k}{m}\right)^2 = \frac{n_s\hbar^2(\delta k)^2}{2m}$$

$$W_n - W_0 = \frac{1}{2}N(0)\Delta^2$$

代入(5-63)算出最大波矢位移

$$|\delta k_c| = \sqrt{\frac{mN(0)}{n_s}}\left(\frac{\Delta}{\hbar}\right)$$

利用 $N(0)=\dfrac{3n_s}{4E_F}$，得到

$$|\delta k_c|=\sqrt{\frac{3m}{4E_F}}\left(\frac{\Delta}{\hbar}\right)\approx\frac{m\Delta}{\hbar^2 k_F} \tag{5-64}$$

最后由(5-62)计算出临界超导电流密度:

$$j_c=\frac{n_s}{2}\cdot(-2e)\frac{\hbar}{m}|\delta k_c|\approx-\frac{n_s e}{\hbar k_F}\Delta \tag{5-65}$$

j_c 的数量级大约为 $10^7\,\mathrm{A/cm^2}$.

3. **其他**

BCS 理论给出了临界磁场的温度公式.

当 $T\ll T_c$:　　$H_c(T)\approx H_c(0)\left[1-1.06\left(\dfrac{T}{T_c}\right)^2\right]$

当 $T<T_c$:　　$H_c(T)\approx 1.74H_c(0)\left[1-\dfrac{T}{T_c}\right]$

其中 $H_c(0)=[4\pi N(0)]^{1/2}\Delta(0)$.

上述结果与经验公式

$$H_c(T)=H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

相近.

从 BCS 理论可以得到与皮珀理论相似的超导电流公式:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})=-\frac{1}{\lambda_L^2(0)}\cdot\frac{3}{4\pi\xi_0\mu_0}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')]}{R^4}J(R)$$

前面已证明，在一定条件下，此方程可退化为伦敦方程，从而证明迈斯纳效应.

由于以上结论需要复杂推导及近似计算，已超出本书所要求的数理水平，有兴趣的读者请参考书后所列参考书.

§5-6 强耦合理论简介

BCS 理论最主要的一步简化是取消了电-声子作用矩阵元对能量与动量的依赖关系，采用常数截断处理，并在 $N(0)V \ll 1$ 的弱耦合条件下得到 T_c 及能隙表达式:

$$kT_c = 1.13\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{\lambda}}, \qquad 其中\ \lambda = N(0)V$$

$$\frac{2\Delta(0)}{kT_c} = 3.52$$

实际上在晶体中与电子关联的相互作用是非常复杂的，它包括电子间的库仑排斥作用、自旋-自旋耦合作用、自旋-轨道作用、磁相互作用、电-声子作用……. BCS 理论根据同位素效应判定超导只是由电-声子作用产生，抓住了问题的关键. 因此尽管理论对相互作用作了非常粗略的简化近似，它仍然能够解释低温超导体大多数特征，但 Pb、Hg、Nb 等几种元素和某些合金除外，它们与 BCS 理论有以下几点不一致:

(1) $2\Delta(0)/k_B T_c$ 比理论预期值 3.52 要大，例如 Pb 为 4.29, Hg 为 4.6,非晶 Bi 为 4.6.

(2) 同位素效应 $T_c \propto M^{-\alpha}$ ，实验值与理论预期值 0.5 有出入，特别是 Ru 的 $\alpha=0$, U的 α 为负值.

(3) $\Delta(T)/\Delta(0)$ 随温度变化曲线上各点实验值比理论预期值要大.

(4) 比热容跃变值 $(c_{es}-c_{en})/c_{en}$ 比理论预期值 1.43 大，例如Hg的比热容跃变值为2.37, Pb的比热容跃变值为2.71.

BCS 理论受电-声子作用强弱条件的严格限制，比如 $2\Delta(0)/k_B T_c = 3.52$ 只在 $N(0)V \leqslant 0.20$ 时成立，当 $0.20 < N(0)V \leqslant 0.30$, 就偏离 10%, 当 $N(0)V > 0.3$ 后，误差更大.

对于 $2\Delta(0)/k_BT_c>3.52$ 的强耦合情况，1960 年爱里阿士堡(Г.М.Элиашберг)提出了电-声子强耦合理论.

强耦合理论首先将电子-电子库仑排斥作用明显写入电子间互作用矩阵元:

$$V_{k,k+q}=V_c+V_{ph}(\omega) \tag{5-66}$$

其中 V_{ph} 是以声子为中介的相互作用，取消了弱耦合理论的截断假设:

$$-V\equiv\ <V_c+V_{ph}(\omega)>=\text{常数}$$

这里屏蔽库仑势 V_c 较弱以保证 $V_{k,k+q}$ 为负的吸引作用. 其次，由于声子速度有限，以声子为媒介的吸引作用相对于直接的库仑排斥作用要有一个时间推迟. 同时，还要考虑各种不同频率的声子的贡献，最后对强耦合超导体爱里阿士堡导出了一组十分复杂的积分方程式. W.L. 麦克米伦(McMillan)引入一些假设，简化了这组方程式，求得在 $\lambda\leqslant1.5$ 范围内成立的麦克米伦公式:

$$T_c=\frac{\Theta_D}{1.45}\,e^{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}} \tag{5-67}$$

T_c 由三个参量 Θ_D、λ 及 μ^* 决定，Θ_D 为声子德拜频率，λ 是电-声子相互作用参数，代替 $N(0)V$，表为

$$\lambda=2\int_0^{\infty}\frac{d\omega}{\omega}\,\alpha^2(\omega)F(\omega) \tag{5-68}$$

$\alpha^2(\omega)$ 为电-声子耦合强度，$F(\omega)$ 为声子态密度. 对不同材料，λ 的数值范围大约从 0.1 — 1.5 之间. 另一参量 μ^* 是等效的库仑相互作用参数:

$$\mu^*=\mu/[1+\mu\ln(E_F/k_B\Theta_D)] \tag{5-69}$$

$$\mu=V_cN(0)$$

μ^* 的数值可由实验定出，大多 $\mu^*\sim0.13$.

原则上只要知道 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$(称为电-声子谱函数)，便可通

过(5-68)计算 $\lambda,\alpha^2(\omega)F(\omega)$ 可以通过单电子隧道实验推算．只有当电声子作用参数 λ 大于库仑排斥作用 μ^* 才能实现超导转变．用麦克米伦方程计算 Al、Hg 等强耦合超导体的 T_c，与实验符合很好．此外，还可以推出，当 $\lambda<2$ 时 T_c 随 λ 增大而增大，当 $\lambda=2$ 时，达 T_c 极限值，麦克米伦估计的强耦合超导体 T_c 的上限为 40 K. 后来又有人从爱里阿士堡方程出发，将 T_c 上限推至 200 K 以上．

第六章　理想第二类超导体

在第一章里，我们描述超导体基本特性之一是迈斯纳效应，即处于超导态的超导体会将全部磁通线排出体外，只在表层约 10^{-5} cm 厚度薄层内有磁通透入．30 年代，英国、荷兰相继发现，处于超导态的合金超导体内部，也会发生磁通穿入并有磁通冻结现象．而后，苏联科学家舒布尼柯夫得到此类超导体别具特性的磁化曲线．1957 年，另一位苏联科学家 A. 阿布里科索夫在严格求解 G-L 方程后，首先从理论上提出了两类超导体的概念，将与一般元素超导体磁化特性不同的合金超导体定名为第二类超导体，而前者为第一类超导体．这一章重点介绍理想第二类超导体，所谓理想是指纯净均匀无缺陷的超导体．

§6-1　概述：磁化曲线与相图

第二类超导体在磁化特性上与第一类超导体不同，第一类超导体只有一个临界磁场 H_c，大部分元素超导体归于这一类，第二类超导体有两个临界磁场 H_{c_1}，H_{c_2}，一般化合物、合金超导体及铌、钒、锝属于这一类．它们的磁化曲线如图 6-1、图 6-2 所示．

从磁化曲线看出，第一类超导体当外磁场小于 H_c 时，超导体内部 $\boldsymbol{B}=0$（或 $\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$），显示完全抗磁性，称为迈斯纳态．当磁场超过 H_c 后，超导体转变为正常态，体内出现磁通线，$\boldsymbol{B}$ 不再为零．所以，第一类超导体可存在于两个态：超导态（或迈斯纳态）、正常态，其相图如图 6-3(a)所示．

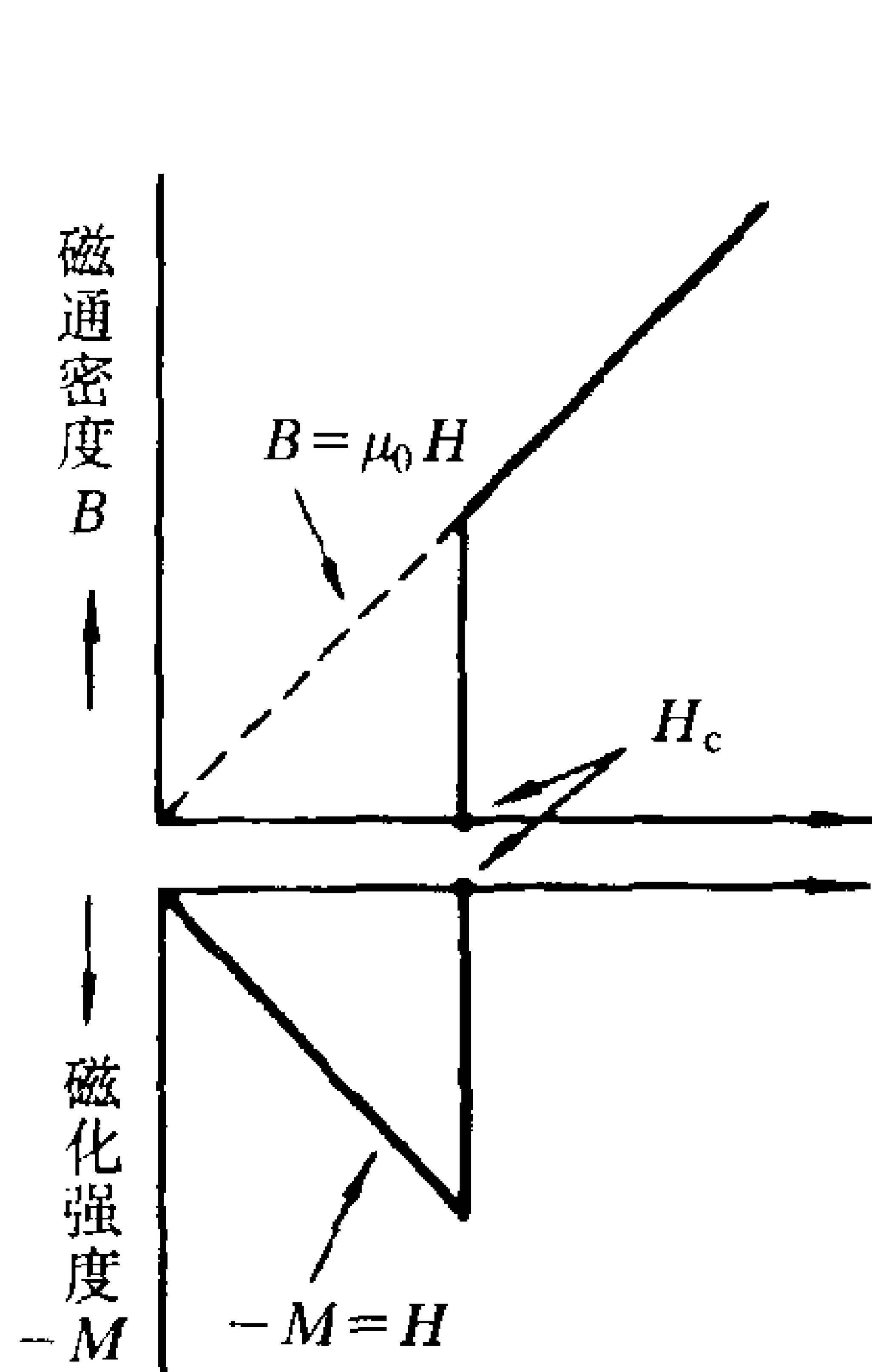


图 6-1　第一类超导体磁化曲线

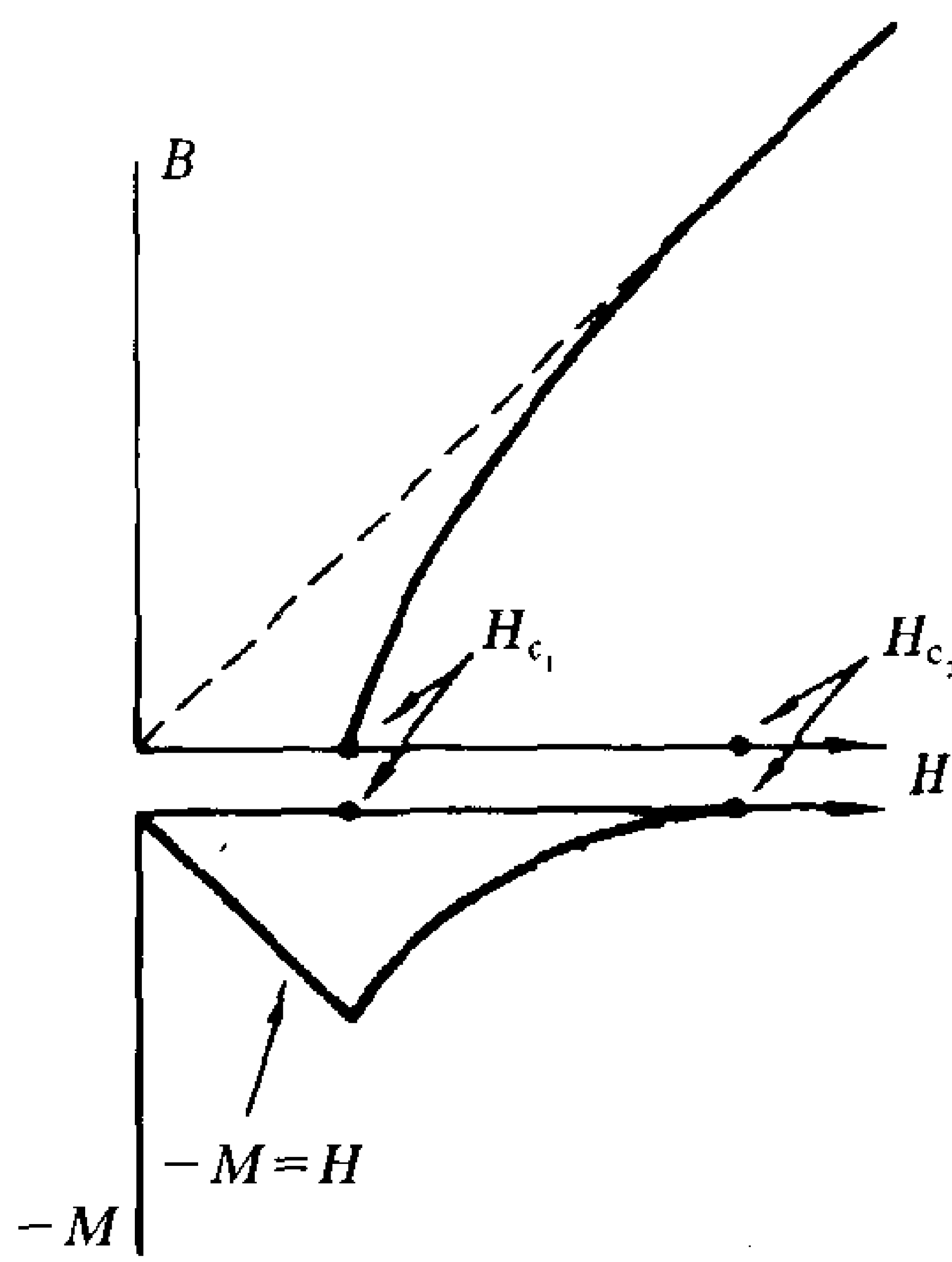
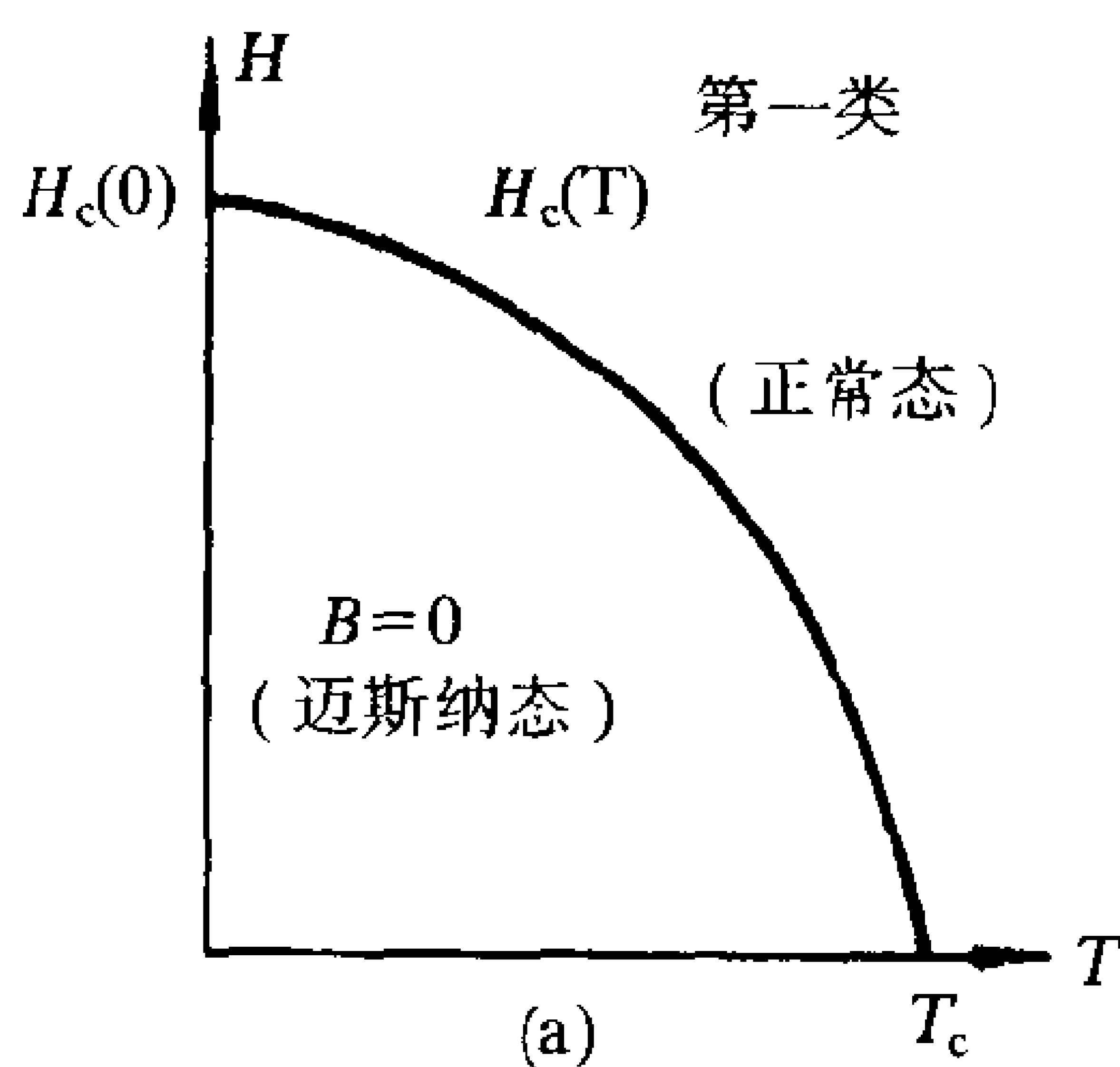


图 6-2　第二类超导体磁化曲线



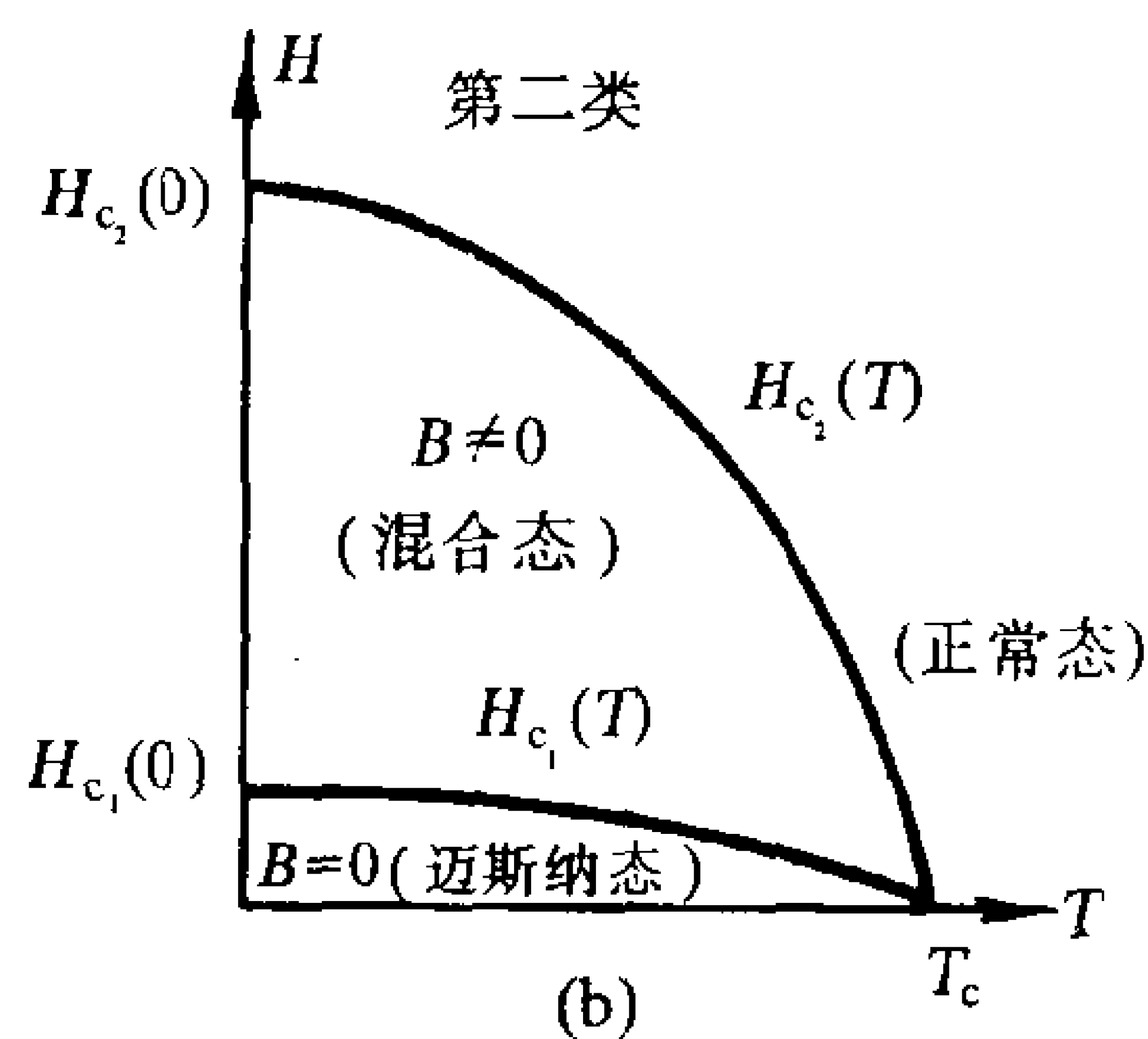


图 6-3　第一类及第二类超导体的相图

第二类超导体则可存在三个态：迈斯纳态、混合态和正常态．当外磁场小于下临界场 H_{c_1} 时，超导体内部 $\boldsymbol{B}=0$(或 $\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$)，超导体处于迈斯纳态，与第一类超导体相同，显示完全抗磁性．当外磁场大于 H_{c_1} 后，开始有磁通线进入，随 $\boldsymbol{H}$ 增大，磁通线涌入增多，$\boldsymbol{B}$ 随之增大，$\boldsymbol{M}$ 随之平稳减小．当 $\boldsymbol{H}$ 增至上临界场 H_{c_2} 后，超导体转变为正常态．在 $H_{c_1}<H<H_{c_2}$ 时，超导体内部既有正常区又有超导区，我们称这一状态为混合态．

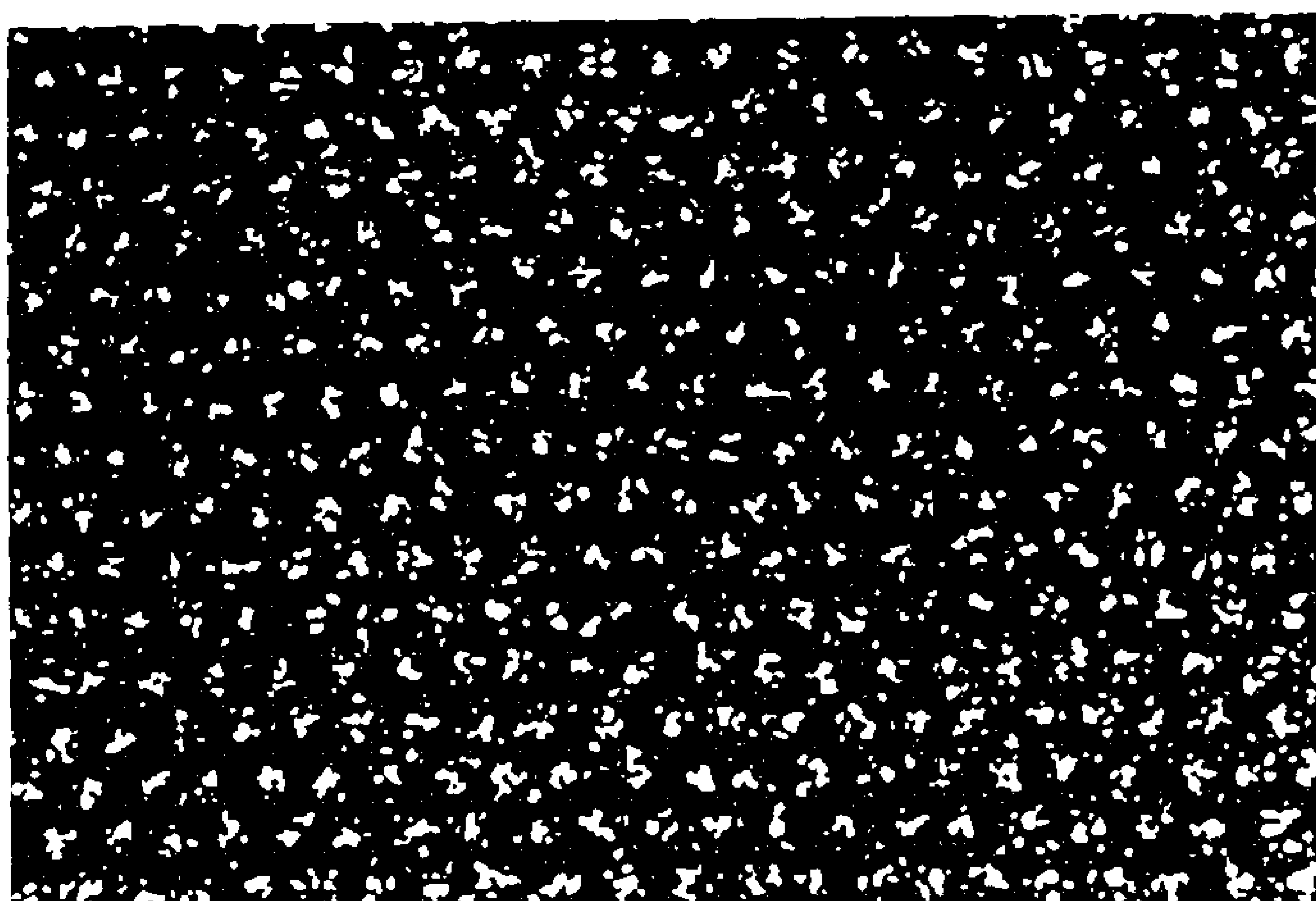


图 6-4　理想第二类超导体混合态磁通量子图案照片

用毕特图案技术可以拍摄到混合态时磁通线分布情况的照片(图 6-4). 将细铁粉(直径约 500×10^{-10} m)撒在磨平的第二类超导体表面,进入混合态时,铁粉自动定位在磁通最强的地方,也就是图 6-4 中明亮区域组成的正常区. 用电子显微镜可以观察到这些分立的亮点,它们是一个个细微的圆柱体,铁粉就聚集在圆柱露头的端面上. 这些细圆柱规则地排成周期性三角格子,称作磁通格子. 持久电流围绕每一细圆柱环行(图 6-6a). 一根细圆柱称为一根磁通线,或叫涡旋线. 随着外磁场增加或减少,磁通线在视野区一根根涌进或退出. 图 6-5 中 (a) (b) (c)分别对应外磁场三种不同情况. 从照片上直接数出磁通线总数 N, 再测出穿过超导体的总磁通量 Φ,可计算出一根磁通线的磁通量 Φ/N, 实验结果表明,它等于一个磁通量子 ϕ_0, 也就是 $h/2e$.

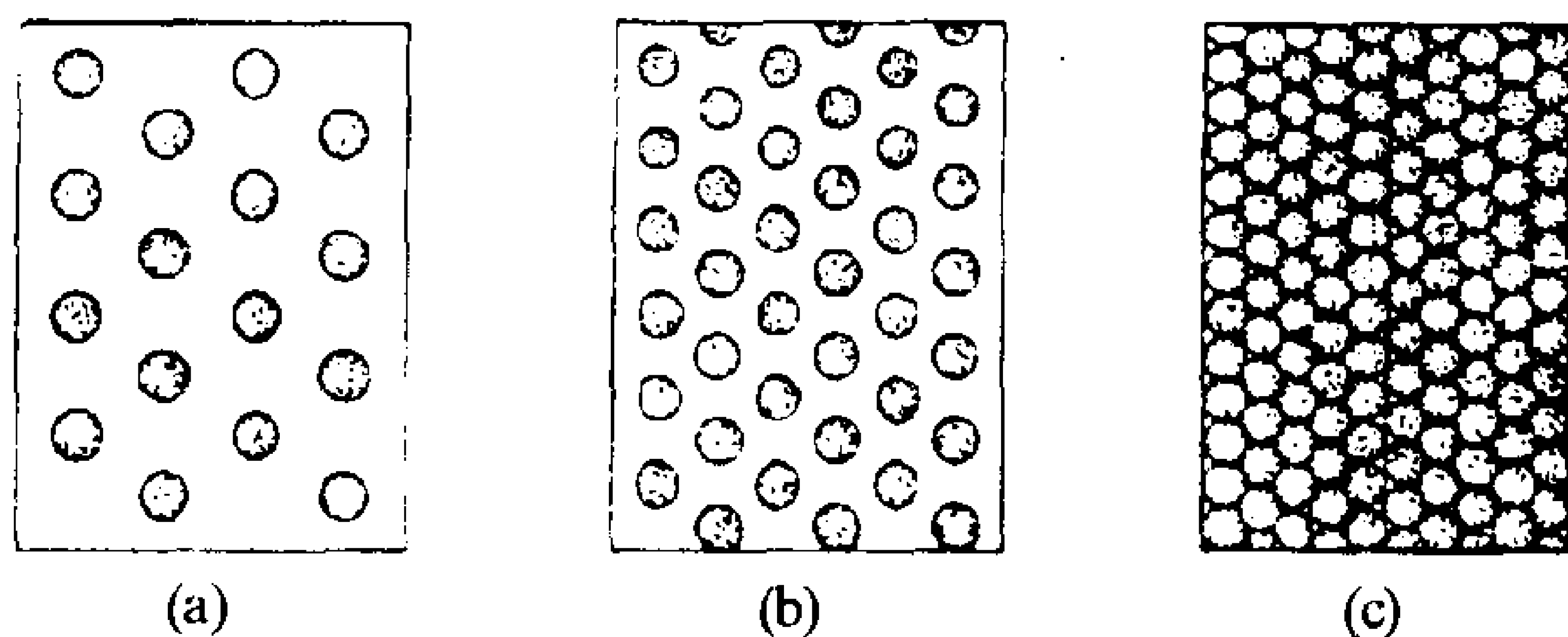


图 6-5 理想第二类超导体的磁通线分布

(a) $H=H_{c_1}$ (b) $H_{c_1}<H<H_{c_2}$ (c) $H=H_{c_2}$

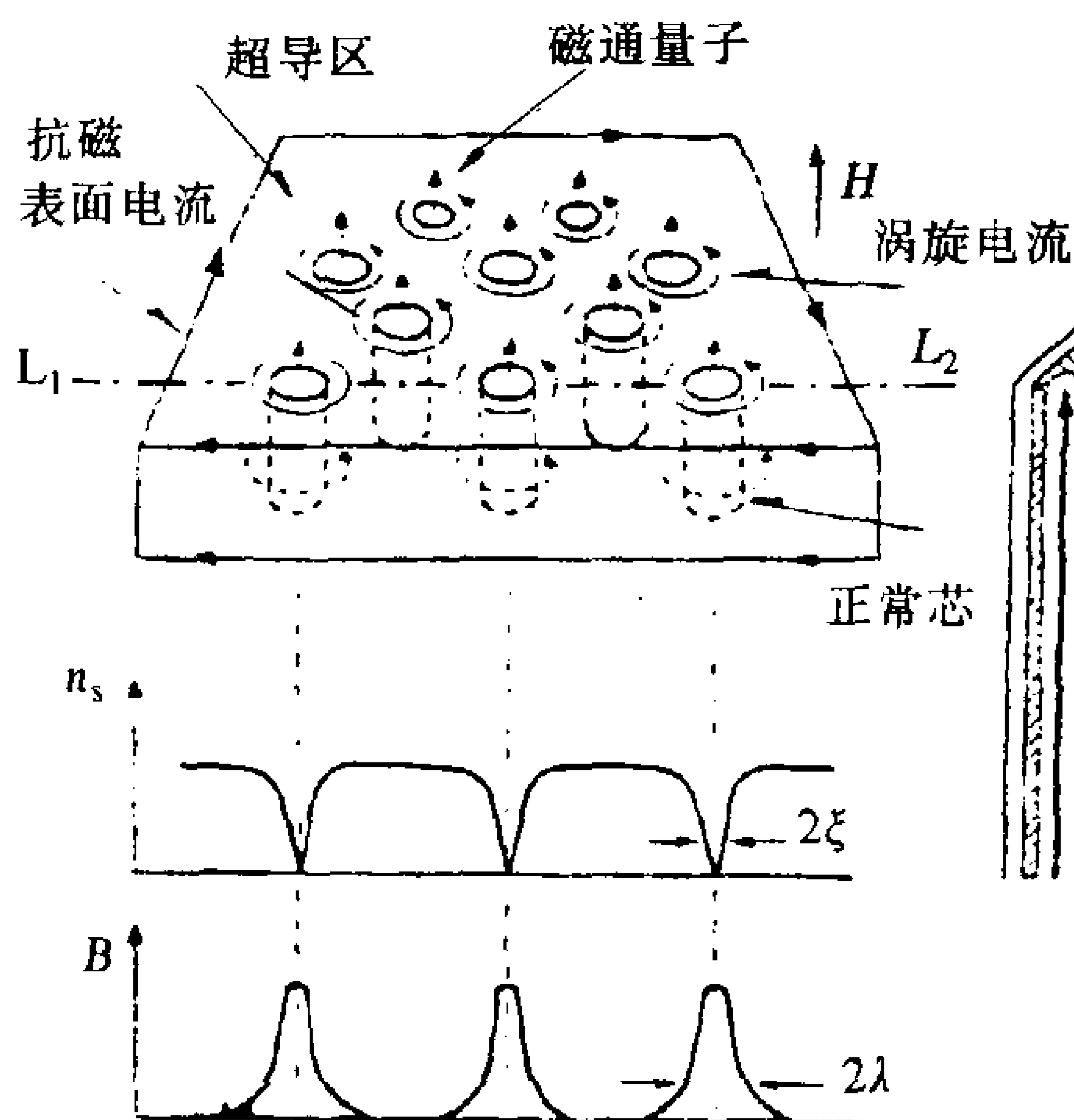


图 6-6a 第二类超导体混合态，n_s、B 曲线取自 $L_1 \sim L_2$ 断面

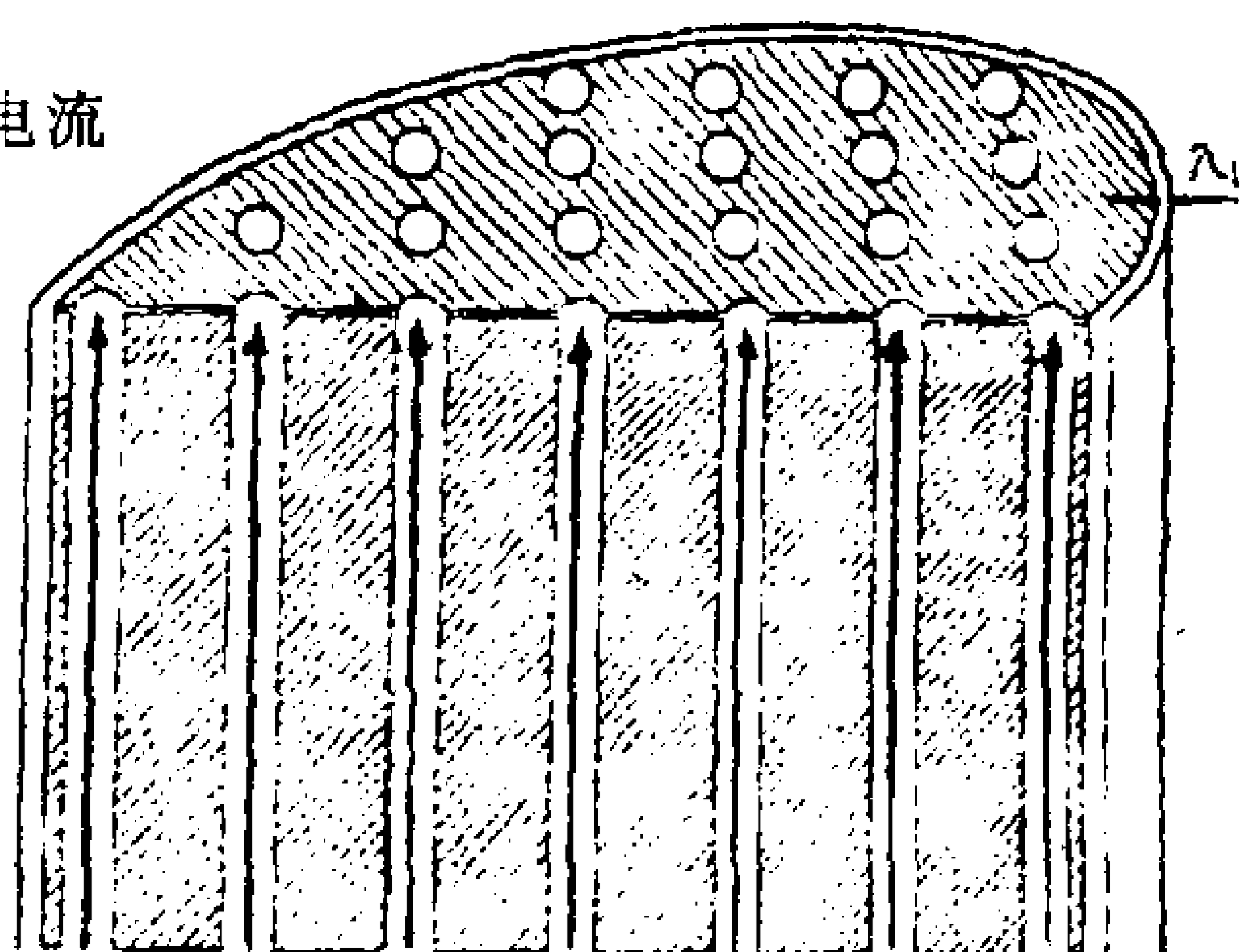


图 6-6b 圆柱形第二类超导体混合态横截面和纵剖面

图 6-6b 是根据图 6-4 照片画出的局部示意图. 在超导圆柱外缘存在一个厚度为 λ 的磁场伦敦穿透区. 并伴有超导屏蔽电流[环行方向与涡旋电流相反(图 6-6a)], 这是与第一类超导

体所共有的性质．图中连通的斜纹区是 $\boldsymbol{B}=0$ 的超导区，白色的细圆柱为磁通贯穿的正常区，带箭头的直线代表一个磁通量子．上面讲过一根细圆柱叫做一根磁通线，磁通线随着外磁场的变化，只能整根的出现或整根的消失，这就是第二类超导体可以观察到的磁通量子化现象．

形成两类超导体这些明显差异的本质原因是什么？具体分析表明，这是表面能的正负不同造成的．

§6-2　负表面能的起源

前面我们曾经讲过，超导体处在外磁场中，磁场从表面透入要经过 λ 的厚度才能变为零．磁场对超导电子密度 n_s 的影响也要经历 ξ 长度后才能完全消失．(参看图 6-7)．因此如果超导体内存在正常区 $(n_s=0, B\neq 0)$ 到超导区 $(n_s\neq 0, B=0)$ 的界面，则这个界面一定是个具有厚度的中间过渡区域，而不可能是截然分明的几何平面．

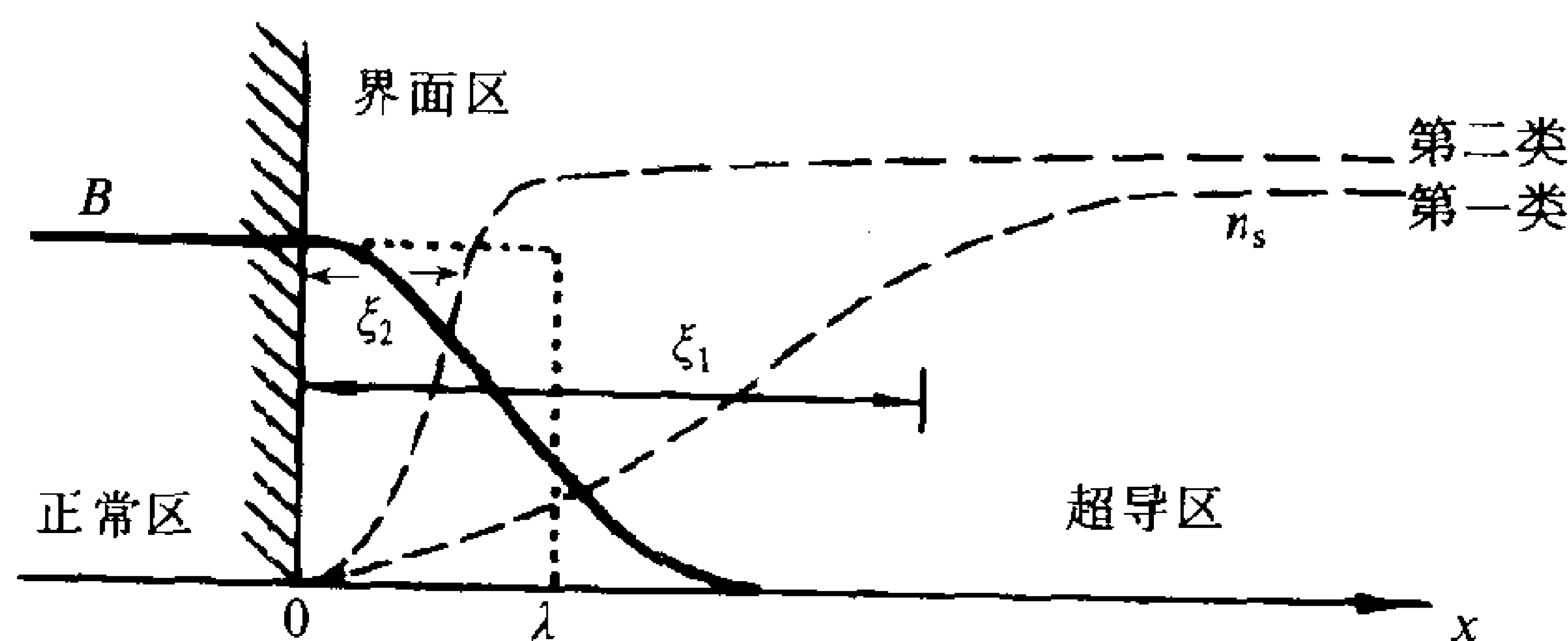


图 6-7　(a) 磁通密度 B 的变化曲线(粗实线)及简化处理(点线)

(b) 超导电子密度 n_s 的变化曲线(虚线)

第一类超导体 $\xi_1>\lambda$，第二类超导体 $\xi_2<\lambda$

与力学中表面张力引起表面能相似，超导体界面具有一定能量．单位面积的界面相对于体内超导区所附加的能量定义为界面能，亦称表面能．它在数值上等于两相界面存在时系统总能量与全部处于超导态时系统总能量的差．

表面能的起源来自两方面的贡献，一方面由横过界面的超导电子密度变化（与 ξ 有关）引起，一方面由磁场在界面的透入（与 λ 有关）引起．

从第三章我们知道，由于完全抗磁性，超导区内部 $\boldsymbol{B}=0$，即 $\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$，外磁场所做磁化功使超导区吉布斯自由能得到正的磁能密度的贡献：

$$g_s(H,T)=g_s(0,T)+\frac{1}{2}\mu_0H^2 \tag{2-3}$$

又因为有序超导电子对释放凝聚能，使超导区的自由能密度比正常区相对降低：

$$g_n(0,T)=g_s(0,T)+\frac{1}{2}\mu_0H_c^2 \tag{2-4}$$

另外，正常态自由能与磁场无关，上式中

$$g_n(0,T)=g_n(H,T) \tag{2-2}$$

将此式代入(2-4)得

$$g_n(H,T)=g_s(0,T)+\frac{1}{2}\mu_0H_c^2 \tag{6-1}$$

从(6-1)减去(2-3)，就得出超导区转变为正常区时吉布斯自由能密度的变化：

$$g_n(H,T)-g_s(H,T)=\frac{1}{2}\mu_0H_c^2-\frac{1}{2}\mu_0H^2 \tag{6-2}$$

由于上式中磁能密度 $(1/2)\mu_0H^2$ 及凝聚能 $(1/2)\mu_0H_c^2$ 是利用了 $\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$（或 $\boldsymbol{B}=0$）及 $n_s=n$（n 为总自由电子密度）的条件导出的，而在界面区 $\boldsymbol{B}$ 及 n_s 并非定值，是逐渐随位置 x 变化的，因此磁能密度随之从 $x=0$ 向超导区深处逐渐增大为 $(1/2)\mu_0H^2$．凝聚能在

负值方向上也逐渐增大为$(1/2)\mu_0 H_c^2$. 如图 6-8(b)及图 6-9(b)中粗实线与虚线所示.

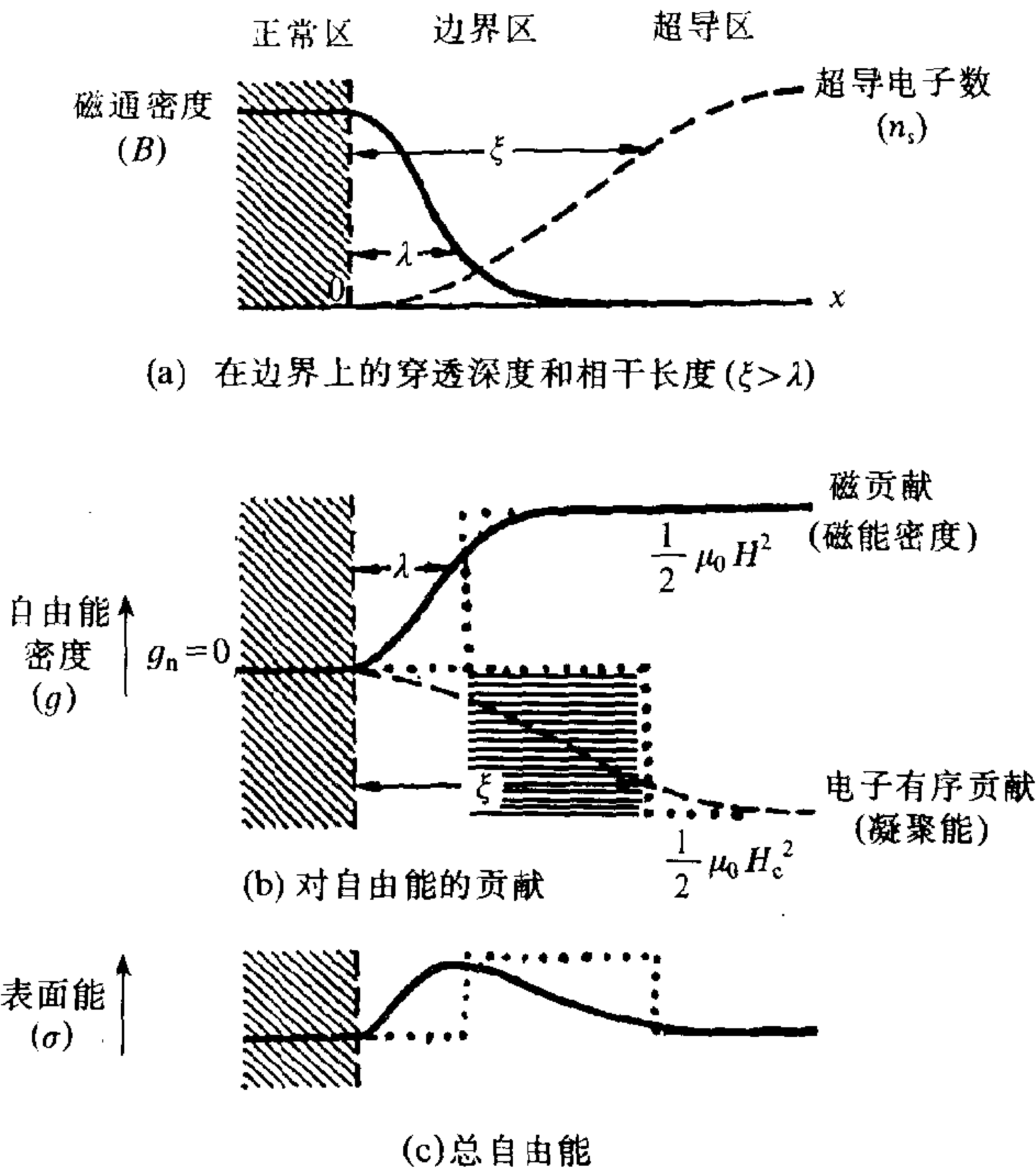


图 6-8 正表面能的起源；相干长度大于穿透深度

为了计算方便,如图 6-7中点线所画,我们将边界过渡性缓变模型简化为阶跃式模型:认为磁通密度 B 恒定穿透 λ 距离,在 $x=\lambda$ 处陡然直线下落为零. 同样,我们可以设想超导电子密度 n_s 在 $x=\xi$ 处,由零值陡直上升为 $n_s=n$(为避免图线混乱,没在图中画出),这样,$n_s(x)B(x)$ 曲线简化为折线.

经过上述处理,在计算界面能时,可以不用进行积分,而直接

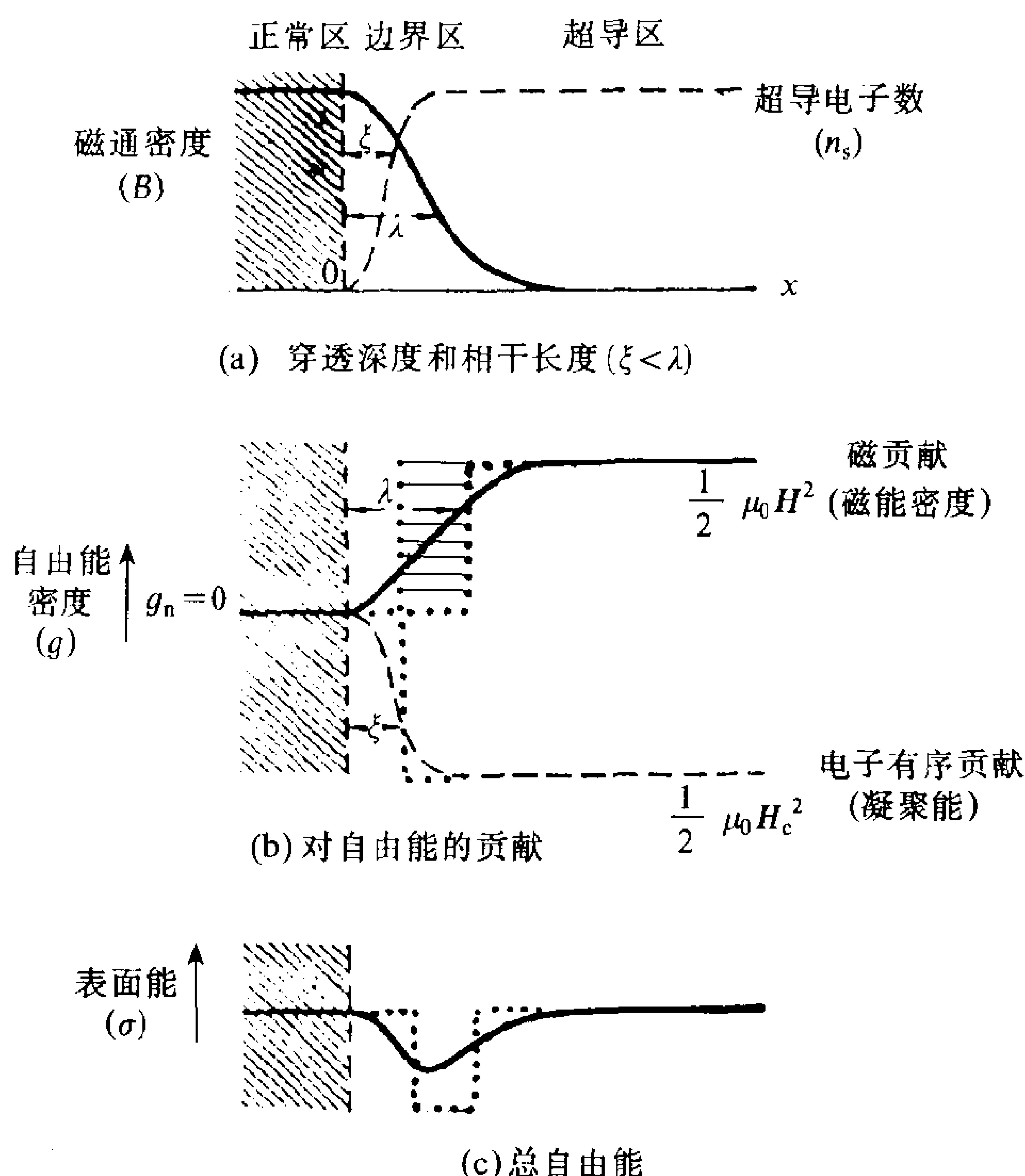


图 6-9 负表面能；相干长度小于穿透深度

采用简单的乘法估算.

前面我们已定义界面能,它是两相共存时系统的总吉布斯自由能与系统完全处于超导态时吉布斯自由能的差. 下面,我们粗略地计算一下,当界面区由完全的超导态变为阶跃模型所示的状态,吉布斯自由能改变了多少? 由此来确定界面能 σ.

参看图 6-8(b)和图 6-9(b).与超导区比较,在界面区内有 λ 长度的区域磁能密度为零,有 ξ 长度的区域凝聚能为零. 在 $0<x<\lambda$ 区域,设想施加磁场后,界面区由全部超导态转变为有部分正常

区出现，磁场透入使界面区吉布斯自由能密度减少 $(1/2)\mu_0 H_c^2$. 而在 $0<x<\xi$ 区域，凝聚能的吸收则使界面区自由能密度增加了 $(1/2)\mu_0 H_c^2$.

因此，若我们在界面区 $x=0$ 的端面上（垂直于 x 轴）取单位面积的区域 $(S=1)$，沿 x 方向上计算界面区吉布斯自由能的总变化，就得出表面能 σ 的估计值，由 (6-2)

$$\sigma=\int(g_n-g_s)\cdot \mathrm{d}V=\int(g_n-g_s)\cdot 1\cdot \mathrm{d}x\approx\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2\cdot\xi-\frac{1}{2}\mu_0 H^2\cdot\lambda \quad (6-3)$$

$\xi\cdot 1=\xi$ 是界面区对 σ 有凝聚能正贡献的体积，$\lambda\cdot 1=\lambda$ 是界面区对 σ 有磁能负贡献的体积. σ 的符号和大小由两者净剩能量得到.

当 $\xi>\lambda$，即 $k<1$，见图 6-8，是属于第一类超导体的情况. 根据 (6-3)，在 $H<H_c$ 的超导态下，界面区因缺少阴影区的负值面积贡献而有 $\sigma>0$. 图 6-8(a)—(c) 描绘了正表面能的起源. 表面能 σ 为正，意味着界面的出现会使自由能升高，这在能量上是不利的. 系统总是自然趋向自由能最低的状态，因此在内部形成正常区与超导区界面的磁通线将被尽量向外排斥，在样品外缘表层形成伦敦穿透层. 可以想象，当施加外磁场后，为使总自由能极小，总界面为最小，超导样品内部只有单一的超导区，不会出现正常区，这就是只显示完全迈斯纳效应的第一类超导体.

当 $\xi<\lambda$，即 $k>1$，见图 6-9，是属于第二类超导体的情况：(a) 当外磁场 H 较小 ($H<H_{c_1}$) 时，据 (6-3)，$H_c^2\xi$ 仍有可能大于 $H^2\lambda$，因而 $\sigma>0$. 这时第二类超导体内部不存在正常区，是处于迈斯纳态. (b) 若 H 稍大 ($H_{c_1}<H<H_{c_2}$)，根据 (6-3)，此时有可能 $\sigma<0$. 从图 6-9(b) 看出，边界区因缺少阴影区的正值面积贡献而使界面能为负. 界面能为负意味着界面的出现可引起总自由能的降低. 为达自由能极小值，可以想象，伴随磁场在超导体内部将出现很多微小的正常区，界面尽可能多，以使总自由能尽可能

降低．这是第二类超导体的混合态，仍显示部分抗磁性($-M\neq0$)和零电阻效应($J_s\neq 0$)．图 6-9(a)—(c) 描绘了负表面能的起源．

若磁场再增大到大于 H_{c_2}，正常区多到连成一片(图 6-5(c))，整个系统就由超导态转变为正常态，(6-3)式不再成立．

对于第二类超导体，H_c 并不是相变点，从(2-4)式看出，它表示了 g_n 与 g_s 之差．H_c 的大小是根据图 6-2 磁化曲线下的面积确定的．即把已知第二类超导体的实验曲线折合为与它磁化功相等的第一类超导体的磁化直线(见图 6-10)．

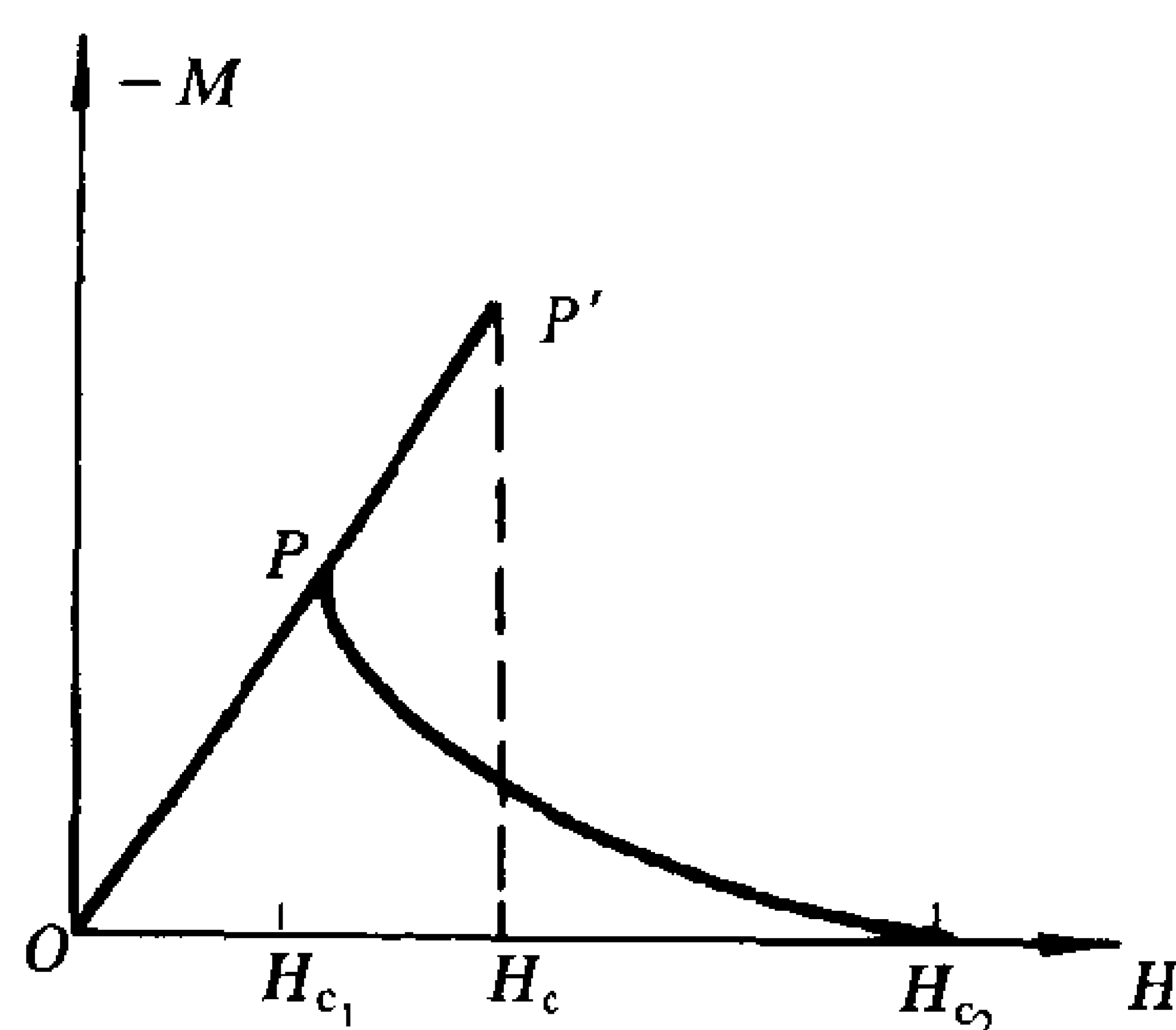


图 6-10 第二类超导体热力学临界场 H_c 的确定

令曲线三角形 OPH_{c_2} 面积 = 折线三角形 $OP'H_{c_2}$ 面积

$$即\ \mu_0\int_0^{H_{c_2}}(-M)\,\mathrm{d}H=\frac{1}{2}\mu_0H_c^2 \qquad (6-4)$$

由上式定出的 H_c 称为第二类超导体的热力学临界场，它表示第二类超导体凝聚能的大小，显然 $H_{c_1}<H_c<H_{c_2}$．

§6-3　孤立磁通线结构

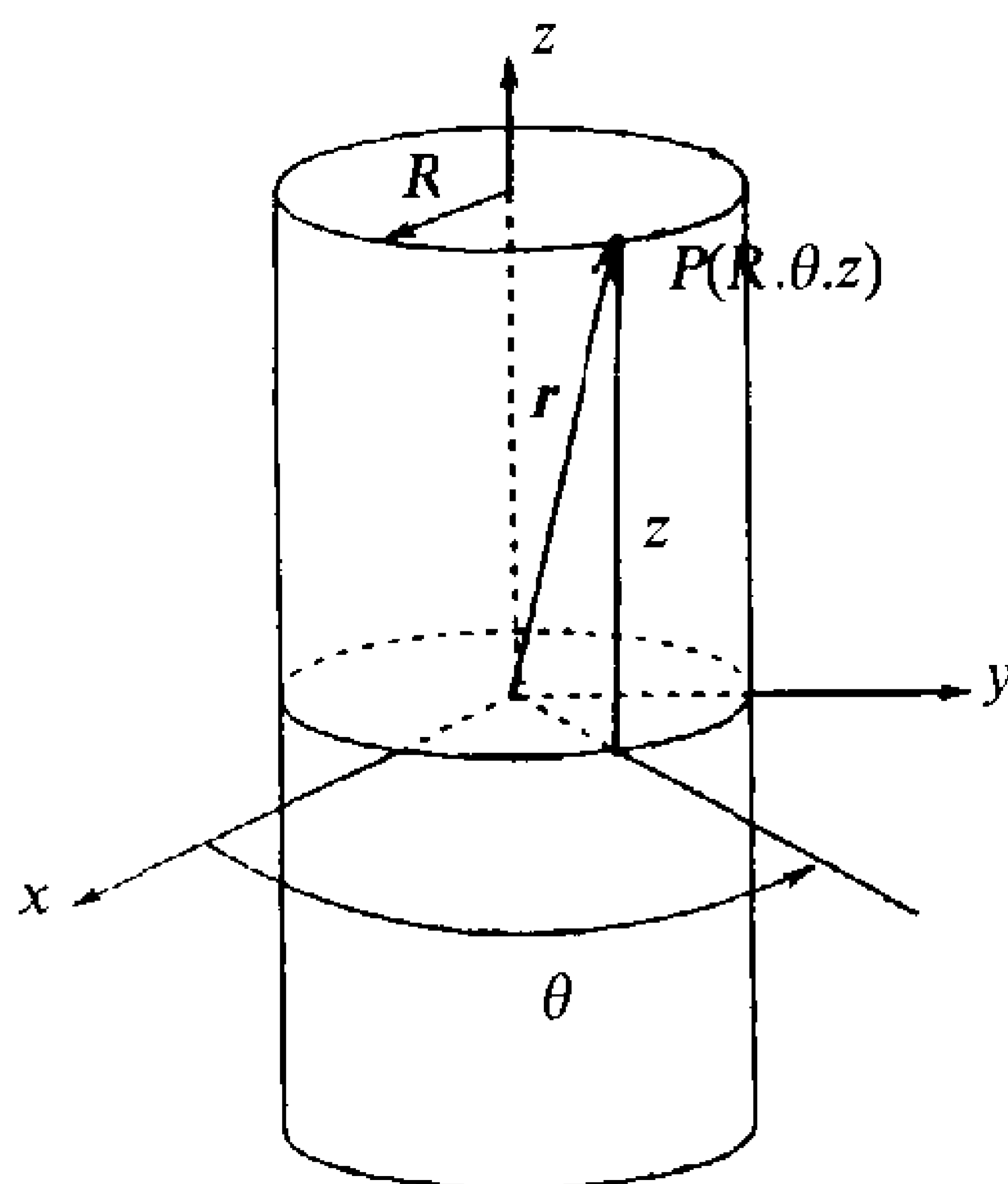


图 6-11　柱坐标下的磁通线

假设理想第二类超导体中，存在一根磁通线，此时，超导体可视为无穷大．类似于第一类超导体中复连通区域的超导环，为了维持正常心部的磁通量，在超导区的界面上一定分布有环形超导电流．这个涡旋电流产生的心部磁场的磁通量是量子化的，实验证明它等于一个磁通量子 ϕ_0．因为磁通线是轴对称的，选取柱坐标 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}(R,\theta,z)$ 表达超导电子波函数:

$$\psi(\boldsymbol{r})=\psi_0\, q(R)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}=\psi(R)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta} \tag{6-5}$$

$$\text{其中}\quad \psi(R)=\psi_0\, q(R)$$

显然超导电子密度 $n_s(\boldsymbol{r})=|\psi(\boldsymbol{r})|^2=|\psi(R)|^2$ 具有轴对称性．ψ_0^2 是无磁通线时超导电子密度 n_s^0，$q(R)$ 为待定实函数，相位角 θ 满足

$$\psi(R,\theta+2\pi,z)=\psi(R,\theta,z)$$

由于磁通线是微观尺度 (10^{-5} cm)，所以磁感应强度 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$、超导电流密度 $j_s(\boldsymbol{r})$ 也是微观量，同样具有轴对称，它们仅是 R 的函数，与 θ、z 无关．

1. 磁通线的 G-L 方程及边界条件

$\psi(\boldsymbol{r})$ 满足 G-L 方程 (4-11a)、(4-11b)，G-L 方程可改写成下

面的形式:

$$\xi^2(T)(\nabla-\mathrm{i}\frac{e^*}{\hbar}\boldsymbol{A})^2\psi(\boldsymbol{r})+\psi(\boldsymbol{r})-\frac{1}{\psi_0^{\,2}}|\psi(\boldsymbol{r})|^2\psi(\boldsymbol{r})=0 \qquad (\mathrm{GL-I})$$

其中 $|\psi_0|^2=\dfrac{|\alpha(T)|}{\beta(T)}=-\dfrac{\alpha(T)}{\beta(T)}=n_s^0(T)$, $\xi^2(T)=\dfrac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}$.

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{-1}{\lambda^2(T)\mu_0\psi_0^2}\left[\frac{\mathrm{i}\hbar}{2e^*}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+|\psi|^2\boldsymbol{A}\right] \qquad (\mathrm{GL-II})$$

其中 $\lambda^2(T)=\dfrac{m^*\beta(T)}{\mu_0 e^*|\alpha(T)|}=\dfrac{m^*}{\mu_0 n_s^0 e^{*2}}$.

根据系统的轴对称性,选取磁矢势.

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=A(R)\hat{e}_\theta \qquad (6-6)$$

则

$$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})=\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})=b(R)\hat{e}_z=\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}[RA(R)]\hat{e}_z \qquad (6-7\mathrm{a})$$

$$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})=j_s(R)\hat{e}_\theta \qquad (6-8)$$

将上述各量代入(G-L-Ⅰ)、(G-L-Ⅱ),得

$$\xi^2(T)\left\{\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left[R\frac{\mathrm{d}q(R)}{\mathrm{d}R}\right]-\frac{e^{*2}}{\;}\theta^2(R)q(R)\right\}+q(R)-q^3(R)=0$$

(6-9a)

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{-1}{\lambda^2\mu_0}q^2(R)\theta(R)\hat{e}_\theta \qquad (6-10)$$

其中 $\theta(R)=A(R)-\dfrac{\phi_0}{2\pi R}$, $\phi_0=\dfrac{h}{e^*}$ 为磁通量子 (6-11)

利用(6－11)，(6－7a)可化为：

$$\boldsymbol{b}(R)=\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}[R\theta(R)]\hat{e}_z \tag{6－7b}$$

将(6－10)与麦克斯韦方程

$$\boldsymbol{j}_s=\nabla\times\frac{\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})}{\mu_0}$$

联立，并利用(6－7b)式，可得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left\{\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}[R\theta(R)]\right\}=\frac{1}{\lambda^2(T)}\theta(R)q^2(R) \tag{6－9b}$$

到此，我们已根据G－L方程导出磁通线有关$\theta(R)$、$q(R)$的联立方程(6－9a)、(6－9b)．两个待定函数解出后，$\psi(\boldsymbol{r})$、$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$、$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})$的分布情况就自然确定了．为求解$\theta(R)$、$q(R)$，需要给方程建立合理的边界条件，下面我们进一步讨论这些物理量及未知函数在$R\to\infty$、$R\to 0$的极限行为．

在远离磁通线的地方，磁通线的影响可以忽略不计，因此，

$$R\to\infty,\qquad b(R)\to 0,\quad j_s(R)\to 0 \tag{6－12a}$$

$$|\psi(R)|=\psi_0\quad 即\quad q(R)\to 1 \tag{6－12b}$$

将(6－12a)、(6－12b)代入(6－10)，可得

$$R\to\infty,\qquad \theta(R)\to 0 \tag{6－12c}$$

因为一根磁通线所具有的磁通量等于磁通量子ϕ_0，有

$$\int_0^{\infty}b(R)2\pi R\mathrm{d}R=\phi_0$$

将(6－7b)代入上式积分，得到

$$R\to 0,\quad \theta(R)=\frac{\phi_0}{2\pi R} \tag{6－13a}$$

在磁通线中心属正常区，$|\psi(R)|=|\psi_0 q(R)|\to 0$

因此，$R \to 0,\quad q(R) \to 0$ (6－13b)

2. $k \gg 1/\sqrt{2}$ 下 G－L 方程(6-9b)的变形及其解

在 6-2 节我们根据 GL 参数 k 将超导体分为两类:

$$\xi > \lambda \quad 即\ k < 1\ 时\ \sigma > 0$$

$$\xi < \lambda \quad 即\ k > 1\ 时\ \sigma < 0$$

严格的理论计算表明, k 的精确值为 $1/\sqrt{2}$. $k < 1/\sqrt{2}$ 的超导体为第一类超导体,具有正表面能. $k > 1/\sqrt{2}$ 的超导体为第二类超导体,具有负表面能. 为了简化推导过程,又同时能得出我们需要的物理结果,以下我们将在 $k \gg 1/\sqrt{2}$ 的条件下,求解G-L方程(6－9a),(6－9b). 从实验(见表 6-1)可知, k 值越大,则 H_{c_1} 越低,且 H_{c_2} 越高. 这说明我们讨论的是混合态磁场范围较宽的第二类超导体,而结果并不失普遍性.

表 6-1 不同 k 值的 Pb～ In合金的临界磁场

In (%)	k	H_{c_1} (4.2K) $/10^{-4}$ T	H_{c_2} (4.2K) $/10^{-4}$ T
3.69	1.3	390	970
13.9	3.4	200	2450
31.6	5.5	155	3700

在无穷大超导体背景中的一根孤立磁通线,各物理量的变化主要发生在磁通线附近局部区域内,根据前述 $B(x)$、$n_s(x)$ 曲线的阶跃模型(图 6-7a),$b(R)$ 具有明显变化的范围应发生在 $R \sim \lambda(T)$ 段,而 $n_s(R)$ 或说 $q(R)$ 的变化则发生在 $R \sim \xi(T)$ 段. 在 $k \gg 1/\sqrt{2}$ 条件下, $\lambda(T) \gg \xi(T)$, 因此在 λ 范围内,除了很小的 $R \leq \xi(T)$ 区域, $q(R)$ 都可以认为近似等于 1, 因而在求解 $\theta(R)$ 时, 方程(6－9b)中可令 $q(R)$ 等于 1, 变为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left[\frac{1}{R}\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\ (R\theta(R))\right] = \frac{1}{\lambda^2(T)}\ \theta(R) \qquad (6-14a)$$

令 $R=\lambda x$，上式变为

$$\frac{d^2\theta}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{d\theta}{dx}-\left(1+\frac{1}{x^2}\right)\theta=0 \tag{6-14b}$$

对比 v 阶变型(或虚宗量)贝塞耳方程

$$\frac{d^2 y}{dx^2}+\frac{1}{x}\frac{dy}{dx}-\left(1+\frac{v^2}{x^2}\right)y=0$$

可知(6-14b)为一阶变型贝塞耳方程，其解为第二类变型贝塞耳函数 $k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)$. 根据数理方程分析(可参看郭敦仁《数学物理方法》一书)，$k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)$ 的极限行为是

$R\ll\lambda$:
$$k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)=\frac{\lambda}{R} \tag{6-15a}$$

$R\gg\lambda$:

$$k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)=\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2R}}\ e^{-R/\lambda} \tag{6-15b}$$

此外，由边界条件(6-13a)、(6-12c)有

$R\ll\lambda$:
$$\theta(R)=-\frac{\phi_0}{2\pi R} \tag{6-16a}$$

$R\gg\lambda$:
$$\theta(R)\to 0 \tag{6-16b}$$

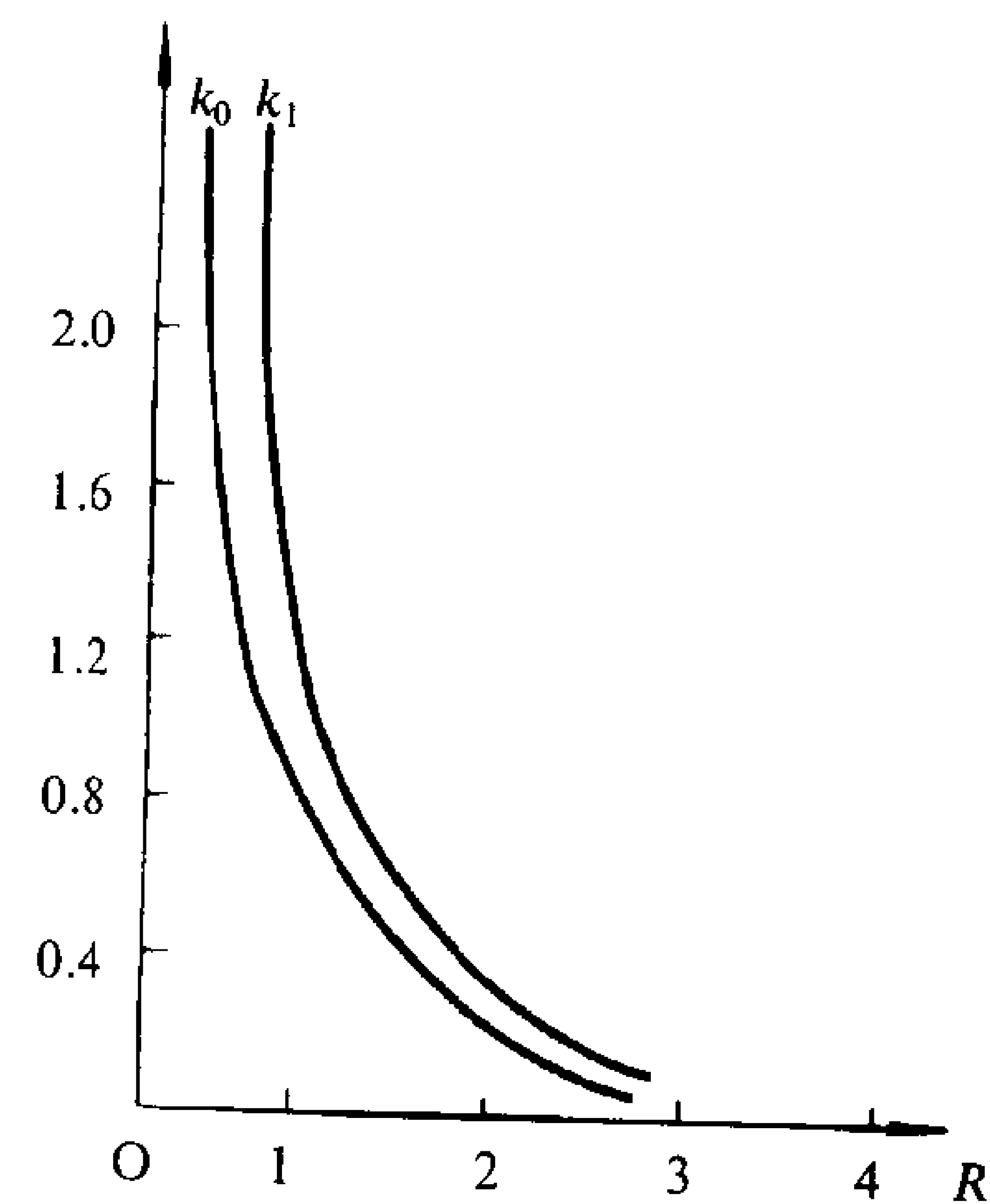


图6-12　第二类变型贝塞耳函数 k_0, k_1

利用上述四式可定出：

$$\theta(R)=-\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) \tag{6-16c}$$

当 $R \gg \lambda$: $\theta(R) = -\frac{\phi_0}{2\pi\lambda} \cdot \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2R}}\ \mathrm{e}^{-R/\lambda} = -\sqrt{\frac{\phi_0^2}{8\pi\lambda R}}\ \mathrm{e}^{-R/\lambda}$ (6 - 16d)

3. $k \gg 1/\sqrt{2}$ 下 G - L 方程(6 - 9a)的变形及其解

处理磁通线的另一 GL 方程(6 - 9a)时，注意到 $q(R)$ 仅在 $\xi(T)$ 很小范围内有变化，由于 $k \gg 1/\sqrt{2}$，在 $R \sim \xi(T)$ 区域内，可认为 $R \ll \lambda$. 因而利用(6 - 16a)将(6 - 9a)整理后变成

$$\xi^2(T)\left[\frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}R^2} + \frac{1}{\mathrm{R}}\ \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}R} - \frac{1}{R^2}\ q(R)\right] + q(R) - q^3(R) = 0 \qquad (6-17)$$

下面在 $R \ll \lambda$ 范围内，分 $R \ll \xi$ 及 $\xi \ll R \ll \lambda$ 两个区域分别进行讨论. 至于 $R \simeq \xi$ 附近的区域可以用平滑曲线过渡.

(i) 当 $R \ll \xi$

在(6 - 17)中，只保留因子$(\xi/R) \gg 1$ 的高阶项，最后两项与方括号中各项相比可以忽略，方括号中的第一项与其余两项相比又可忽略，(6 - 17)式简化为

$$\xi^2(T)\left[\frac{1}{R}\ \frac{\mathrm{d}q(R)}{\mathrm{d}R} - \frac{1}{R^2}\ q(R)\right] = 0$$

直接积分

$$\int \frac{\mathrm{d}q}{q} = \int \frac{\mathrm{d}R}{R}$$

得

$$q(R) = \alpha R \qquad (6-18a)$$

α 是待定常数.

(ii) 当 $\xi(T) \ll R \ll \lambda$

由于 $R \gg \xi(T)$, 从边界条件(6 - 12b)知 $q(R)$ 与 1 相差很小，我们假设

$$q(R) = 1 + \delta q(R)\ ,\ |\delta q(R)| \ll 1 \qquad (6-19)$$

将(6 - 19)代入(6 - 17)

$$\frac{\xi^2(T)}{R^2}\left[R^2\frac{\mathrm{d}^2(\delta q)}{\mathrm{d}R^2} + R\,\frac{\mathrm{d}(\delta q)}{\mathrm{d}R} - (1+\delta q)\right] + (1+\delta q) - (1+\delta q)^3 = 0$$

上式方括号中，前两项与 δq 为同阶小量，仅保留 -1，上式化为

$$\frac{-\xi^2(T)}{R^2}=2\delta q$$

将(6-19)代入后得

$$q(R)=1-\frac{\xi^2(T)}{2R^2} \tag{6-18b}$$

(iii) 当 $R\gg\lambda$

此时，应将极限条件(6-16d)代入(6-9a)，可以证明此时 $q(R)$ 与 1 相差是指数小量，

$$R\gg\lambda: \qquad \theta(R)=-\sqrt{\frac{\phi_0^2}{8\pi\lambda R}}\,e^{-R/\lambda} \tag{6-16d}$$

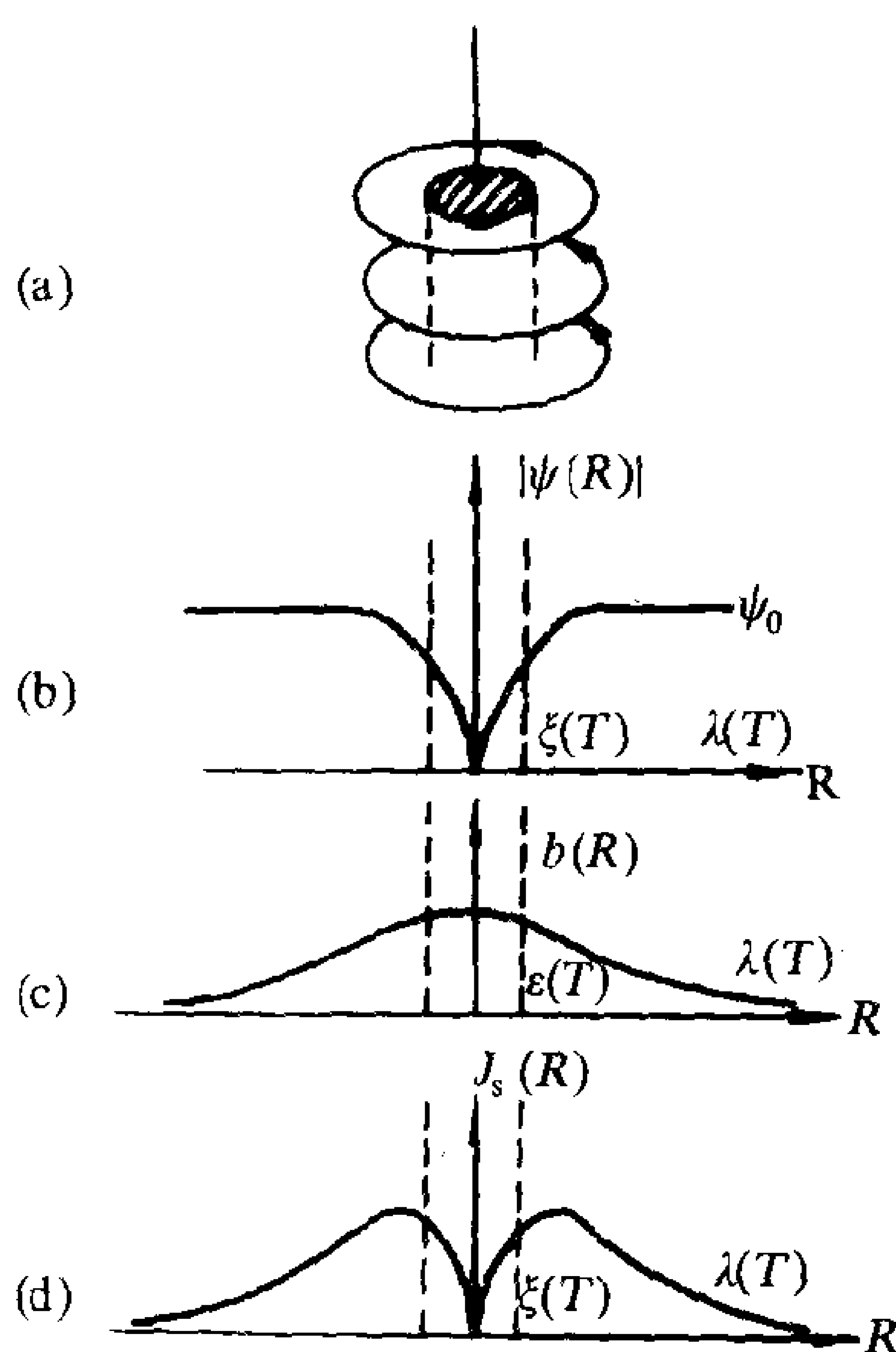


图 6-13 第二类超导体中的一根磁通线结构

(6-9a)变为

$$\xi^2(T)\left[\frac{d^2q(R)}{dR^2}+\frac{1}{R}\frac{dq(R)}{dR}-\frac{e^{*2}}{\hbar^2}\cdot\frac{\phi_0^2}{8\pi\lambda R}e^{-2R/\lambda}q(R)\right]+q(R)-q^3(R)=0$$

令 $q(R)=1+\delta q$，由方程解出

$$\delta q=-\frac{\xi^2(T)\pi}{4\lambda R}e^{-2R/\lambda} \tag{6-18c}$$

说明在 $R\gg\lambda$ 区域，$q(R)$ 以指数形式趋于 1.

根据(6-18a,b,c)画出 $|\psi(R)|=\psi_0 q(R)$(见图6-13(b)). 当 $R=0$，$|\psi(R)|=0$，以后随 R 增大而增大：先按(6-18a)

线性上升，当 $R>\xi(T)$ 后，近似按 $1/R^2$ 变化(见 6 - 18b)，随后按指数(见 (6 - 18c))趋于 ψ_0. 以 $R=2\xi(T)$代入(6 - 18b)，计算可知，$|\psi(2\xi)|\approx 7/8\,\psi_0$，已接近 ψ_0.

4. $b(R)$ 的计算

将(6 - 16c)代入(6 - 7b)得

$$b(R)=\frac{\mathrm{d}}{R\mathrm{d}R}\left[R\cdot\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)\right]\hat{e}_z$$

利用:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{\nu}k_{\nu})=-x^{\nu}k_{\nu-1}$$

$$b(R)=\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\left(\frac{R}{\lambda}\right)}\left[\left(\frac{R}{\lambda}\right)k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)\right]\cdot\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}$$

$$b(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}k_0\left(\frac{R}{\lambda}\right) \tag{6-20}$$

由 $k_0(x)$ 的极限行为知

$$R\ll\lambda:\quad k_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)=-\ln\frac{R}{\lambda} \tag{6-21a}$$

$$R\gg\lambda:\quad k_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)=\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2R}}\,\mathrm{e}^{-R/\lambda} \tag{6-21b}$$

因而 $b(R)$ 的分布为

$$\xi\leqslant R\ll\lambda:\qquad b(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\ln\frac{\lambda}{R} \tag{6-22a}$$

$$R\gg\lambda:\qquad b(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\left(\frac{\pi\lambda}{2R}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-R/\lambda} \tag{6-22b}$$

因为(6 - 7b)是由(6 - 9b)中令 $q(R)=1$ 得出的，这并不适用于 $R<\xi(r)$ 区域. 对于 $R\leqslant\xi(T)$ 区域，曲线是根据(6 - 9a)和(6 - 9b)的数值解画出的.

图(6 - 13c)根据以上计算描绘了 $b(R)$ 的变化，$R<\xi(T)$ 以内

区域是磁通线的心部，由于超导电子密度如图(6-13b)所示下降至零，因而可以看成磁通线的正常区，在这里磁感应强度 $b(R)$ 取最大值，$R>\xi$ 以后，$b(R)$ 随 R 增大指数形式衰减，大约延展了 λ 长的距离.

5. $j_s(R)$ 的计算

我们的出发点是

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{-1}{\lambda^2\mu_0}\,q^2(R)\theta(R)\hat{e}_\theta \tag{6-10}$$

及

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{1}{\mu_0}\,\nabla\times\boldsymbol{b}(R)=\left[\frac{-\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\,b(R)\right]\hat{e}_\theta \tag{6-23}$$

(i) 当 $R\ll\xi$

由于此区域内的 $b(R)$ 是根据数值计算得出的，我们利用(6-10)及

$$\begin{cases}\theta(R)=-\dfrac{\phi_0}{2\pi R} & (6-16a)\\ q(R)=\alpha R & (6-18a)\end{cases}$$

得出

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{\alpha^2\phi_0}{2\pi\lambda^2\mu_0}\,R\hat{e}_\theta \tag{6-24a}$$

与 $q(R)$ 的变化规律近似.

(ii) 当 $\xi\ll R\ll\lambda$

将(6-22a)代入(6-23)得

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda R}\,\hat{e}_\theta \tag{6-24b}$$

(iii) 当 $R\gg\lambda$

将(6-22b)代入(6-23)得

$$\boldsymbol{j}_s=\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3}\left(\frac{\pi\lambda}{2R}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-R/\lambda}\,\hat{e}_\theta \tag{6-24c}$$

图 6-13(d),根据以上计算描绘了 $j_s(R)$的分布,该超导电流沿 $\hat{\theta}$ 方向环绕半径 $R \simeq \xi$ 的正常区流动与样品整体外表层的抗磁电流环行方向相反.磁通线的涡旋电流 $j_s(R)$ 维持了正常芯部的磁通,磁通量等于一个磁通量子.

在区域(ii)和(iii),由于

$$b(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\ k_0\left(\frac{R}{\lambda}\right) \tag{6-20a}$$

利用 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ k_0(x)=-k_1(x)$, (6-24b)、(6-24c)可统一写成

$$j_s(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^3}\ k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) \tag{6-25a}$$

图 6-14 画出了它们的变化曲线. 对于 $R<\xi$ 区域做了简化处理:

$R<\xi$

$$b(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\ k_0\left(\frac{\xi}{\lambda}\right) \tag{6-20b}$$

$$j_s(R)=0 \tag{6-25b}$$

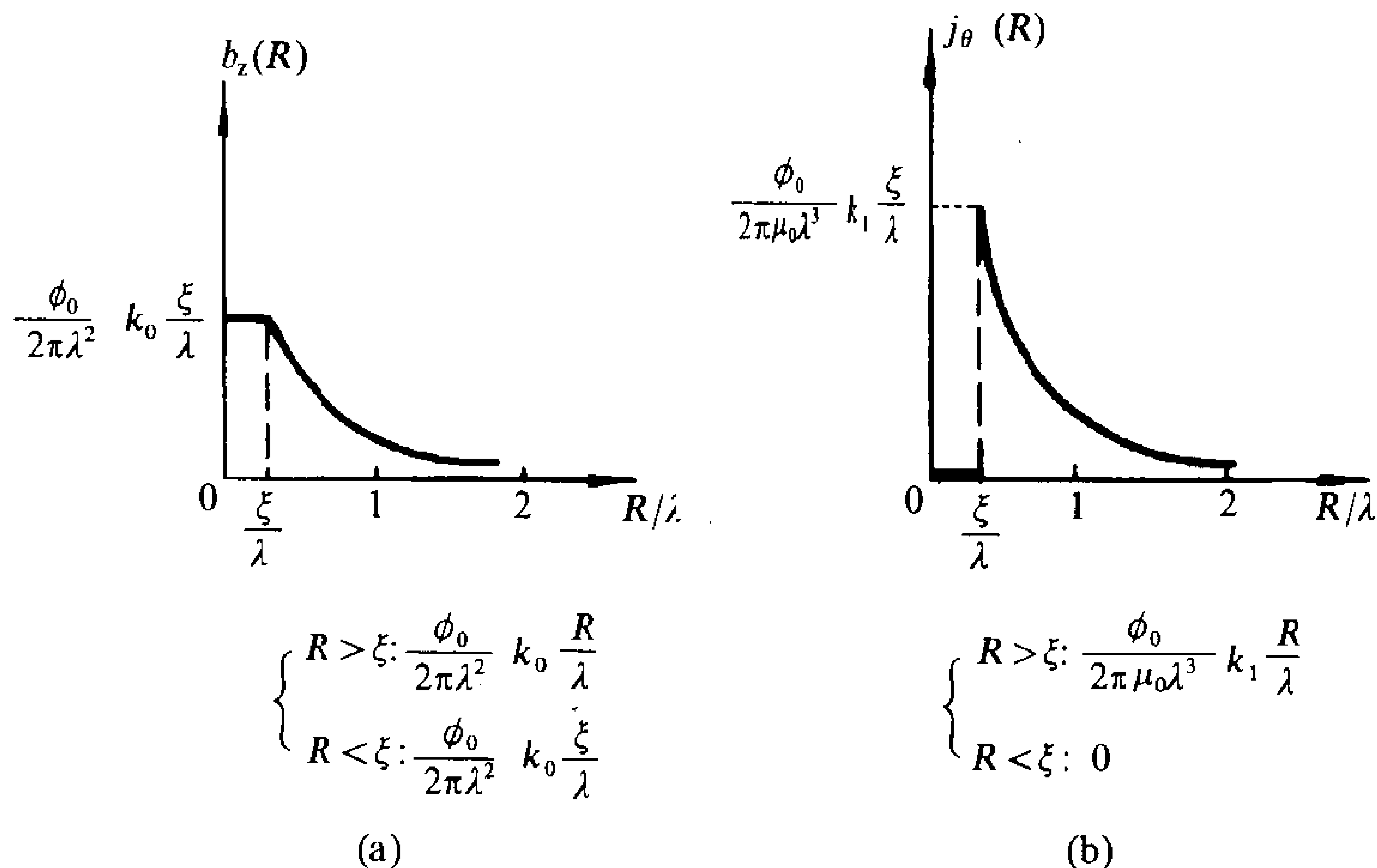


图6-14 $k>>\frac{1}{\sqrt{2}}$ (a)磁感应强度 $b_z(R)$ 曲线 (b)超导电流密度 $j_\theta(R)$ 曲线

6. 磁通线结构的简化模型

以上我们求解 G-L 方程得出 $\psi(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})$ 在磁通线及附近的分布情况．由图 6-13 看出，磁通线中心是个半径为 ξ 的正常区域，$|\psi|$和 j_s 都很小，磁场 $\boldsymbol{b}(R)$ 接近常量．在 $\xi-\lambda$ 的环形区域内，超导电子环形电流 $j_s(R)$ 和磁感应强度 $b(R)$ 随 R 的增大，以指数形式迅速衰减．

当磁场 $H_{c_1} < H \ll H_{c_2}$ 时，磁通线分布稀疏，磁通线间的距离远远大于磁通线的半径．当 $\lambda \gg \xi$ $(k \gg 1/\sqrt{2})$时，两根磁通线间相互作用主要取决于中心区域外的电流磁场环形区的性质，而与 ξ 附近的细微结构如何关系不大．

根据以上分析，我们将图 6-13 简化为图 6-15a. 涡旋线的结构如图 6-15b.

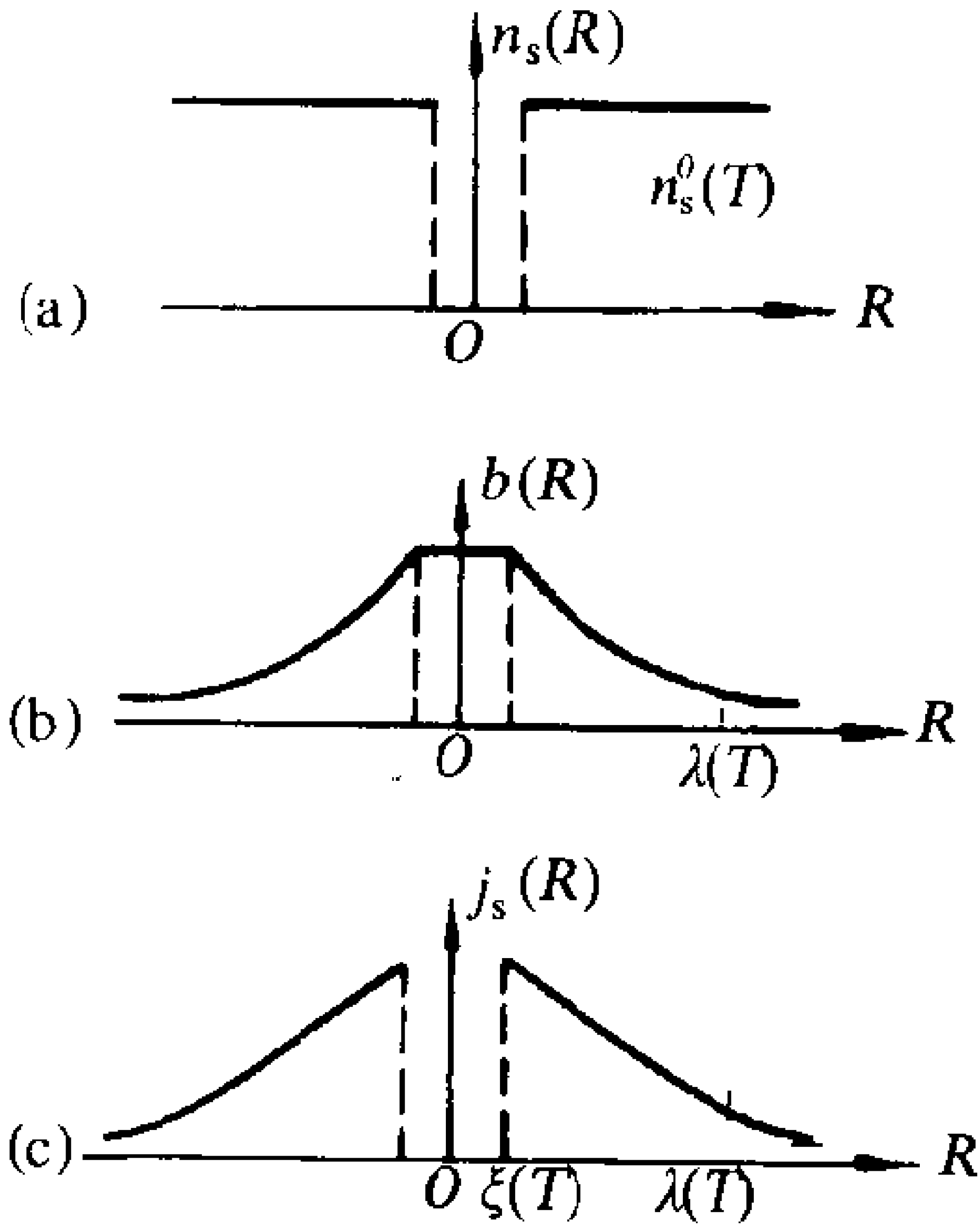


图 6-15a　孤立磁通线磁场及电流分布的简化模型

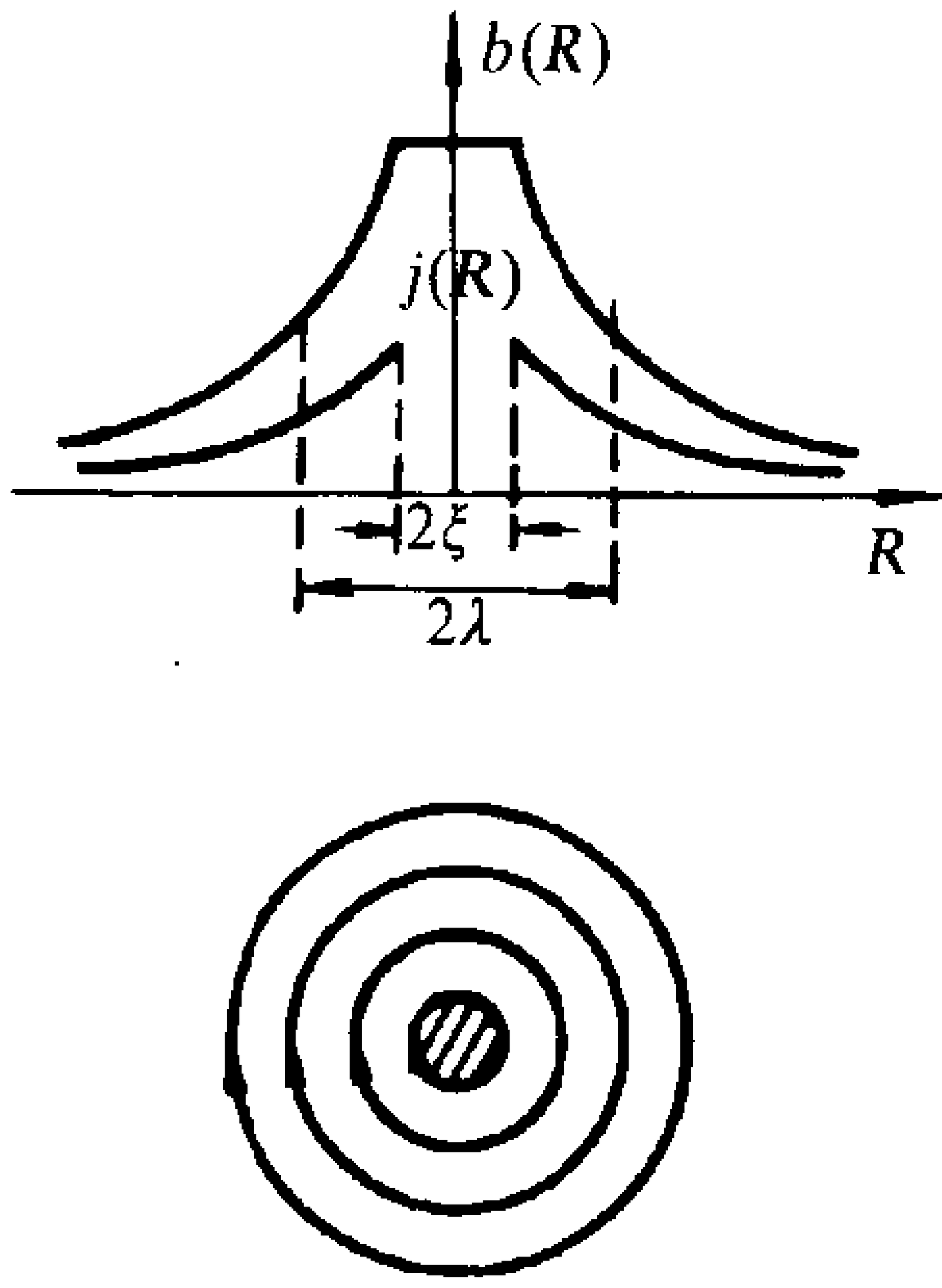


图 6-15b　磁通线结构另一图示

下面我们对磁通线间作用能及作用力的分析都基于此简化模型．

§6-4 孤立磁通线的能量

具有孤立磁通线的超导体自由能可表为

$$F = F^0 + \Delta E \tag{6-26}$$

F^0 为无磁通线时超导体的自由能，ΔE 为出现一根磁通线时自由能的增量．在 $k \gg 1/\sqrt{2}$（即 $\lambda \gg \xi$）的条件下，采用上述简化模型．ΔE 分为两部分贡献，一部分来自 $R<\xi$ 的正常芯子，一部分来自 $R>\xi$ 的电流磁场区，选取柱坐标 (R, θ, z)：

$$\Delta E = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{d}z \int_{\xi(T)}^{\infty} R\mathrm{d}R \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \left[\frac{b^2(R)}{2\mu_0} + \frac{1}{2} \psi_0^2 (2m) v_s^2(R) \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T) \cdot \pi \xi^2(T) L \tag{6-27}$$

L 是磁通线长度，$v_s(R)$ 是超导电子速度．在 $\lambda \gg \xi$ 情况下，最后一项正常心的磁场能可以忽略．积分号下第一项表示 $R>\xi$ 区域的磁场能贡献，第二项表示超导电子流的动能贡献．

由 (6-25a) 得

$$\boldsymbol{j}_s(R) = \frac{\phi_0}{2\pi \lambda^3 \mu_0} k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) \hat{e}_\theta = \psi_0^2 (2e) \boldsymbol{v}_s(R)$$

及

$$\lambda^2 = \frac{m^* |\beta|}{\mu_0 e^{*2} |\alpha|} = \frac{m}{2\mu_0 \psi_0^2 e^2}$$

可得

$$\boldsymbol{j}_s = \frac{m}{e\mu_0 \lambda^2} \boldsymbol{v}_s \tag{6-28}$$

$$\boldsymbol{v}_s = \frac{e\phi_0}{2\pi \lambda m} k_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) \hat{e}_\theta \tag{6-29}$$

取 L 为单位长度，则单位长度磁通线的能量是

$$\varepsilon=2\pi\int_{\xi(T)}^{\infty}R\mathrm{d}R\left[\frac{b^2(R)}{2\mu_0}+m\psi_0^2v_s^2(R)\right] \tag{6-30}$$

将(6-20a)、(6-29)代入上式

$$\varepsilon=2\pi\int_{\xi(T)}^{\infty}R\mathrm{d}R\left[\frac{1}{2\mu_0}\frac{\phi_0^2}{4\pi^2\lambda^4}k_0^2\left(\frac{R}{\lambda}\right)+m\psi_0^2\frac{e^2\phi_0^2}{m^24\pi^2\lambda^2}k_1^2\left(\frac{R}{\lambda}\right)\right]$$

作变量代换 $x=\dfrac{R}{\lambda}$ 及 $\dfrac{1}{\mu_0\lambda^2}=\dfrac{2\psi_0^2e^2}{m}$

得

$$\varepsilon=\frac{\phi_0^2}{4\pi\lambda^2\mu_0}\int\mathrm{d}x\cdot x\,(k_0^2+k_1^2)$$

利用公式:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[xk_1(x)]=-xk_0(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}k_0(x)=-k_1(x)$$

$$\varepsilon=-\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2}\int\mathrm{d}x\left\{k_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[xk_1(x)]+xk_1\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}k_0(x)\right\}$$

因为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(xk_0k_1)=k_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(xk_1)+xk_1\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}k_0$$

$$\varepsilon=-\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2}\int_{\frac{\xi}{\lambda}}^{\infty}\mathrm{d}x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}[xk_0(x)k_1(x)]$$

利用 $k_0(x)$, $k_1(x)$ 极限行为(6-15a, b)及(6-21a, b)得:

$$\varepsilon=-\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2}\left[x\sqrt{\frac{\pi}{2x}}\mathrm{e}^{-x}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2x}}\mathrm{e}^{-x}\bigg|_{x=\infty}-x(-\ln x)\cdot\frac{1}{x}\bigg|_{x=\frac{\xi(T)}{\lambda}}\right]$$

最终求出单位长度磁通线能量:

$$\varepsilon=\frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2\ln k \tag{6-30a}$$

由 $\lambda^2=\dfrac{m^*\beta}{\mu_0 e^{*2}|\alpha|}$，$\xi^2(T)=\dfrac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}$，$\dfrac{1}{2}\mu_0 H_c^2(T)=\dfrac{\alpha}{2\beta}$，$\phi_0=\dfrac{h}{2e}$，上式可写成

$$\varepsilon=\pi\xi^2(T)\mu_0 H_c^2(T)\ln k \tag{6-30b}$$

$\pi\xi^2(T)\cdot\dfrac{1}{2}\mu_0 H_c^2$ 相当于磁通线正常芯损失的凝聚能．由此可见磁通线能量 ε 与之相差 $2\ln k$ 的因子，具有相近的数量级．详细计算表明，包括正常芯的单位长度磁通线能量为

$$\varepsilon=\frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2(\ln k+\varepsilon) \tag{6-30c}$$

其中 ε 大约是 0.1 量级，因此在 $k\gg 1/\sqrt{2}$ 的条件下，ε 可以忽略，以上的简化模型及近似处理是合理的．

§6-5 两根磁通线之间的相互作用

当外磁场达到 H_{c_1} 时，第一根涡旋线进入超导体，随着 H 增大，另外的涡线会从样品边缘相继涌入．这一节，我们继续在 $k\gg 1/\sqrt{2}$ 的条件下研究任意两根磁通线之间的相互作用能．

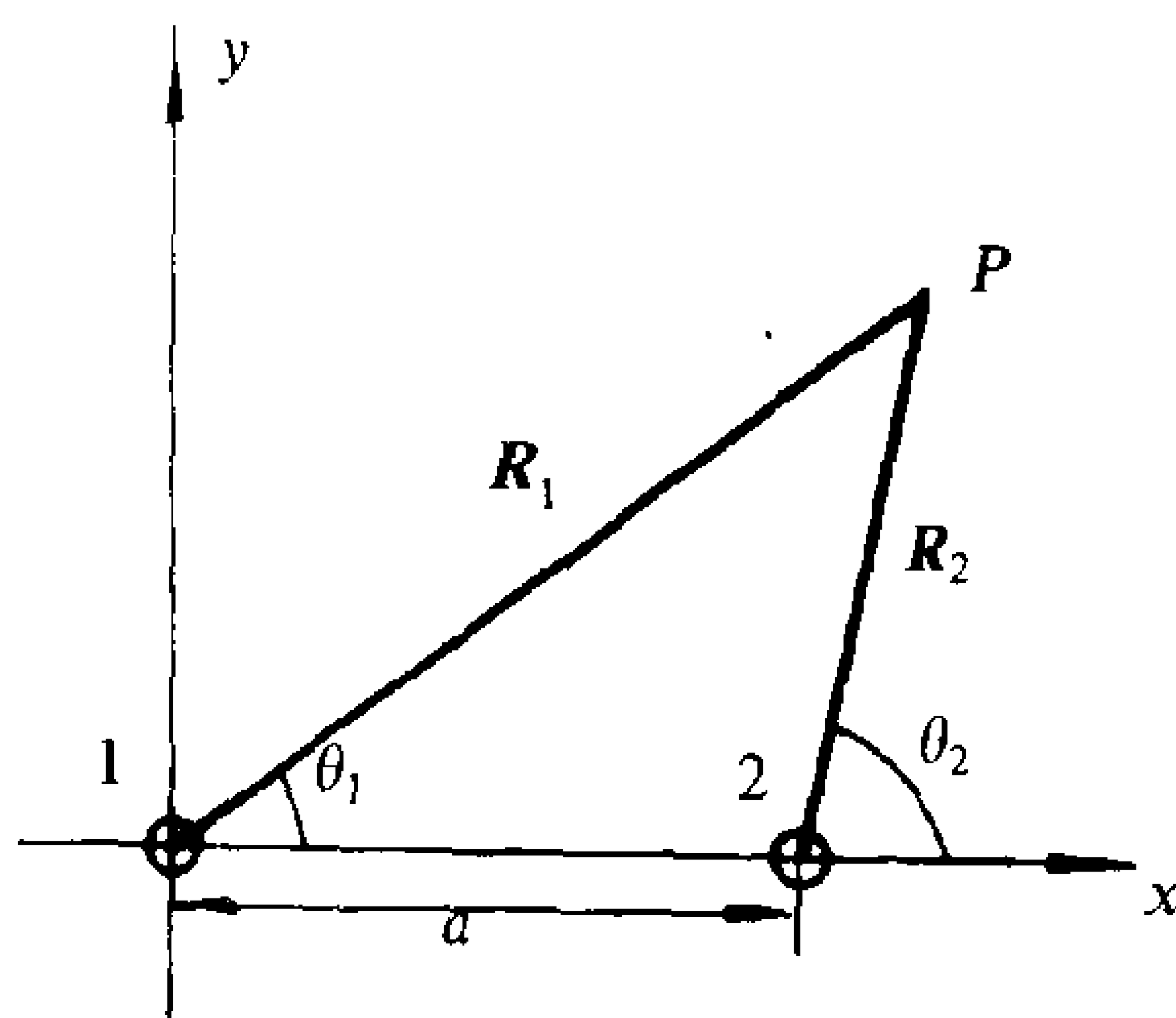


图 6-16 两根同向平行磁通线相互作用示意图

如图 6-16 所示，两根涡线相距 a. 设 $\boldsymbol{b}_1(R_1)$,$\boldsymbol{b}_2(R_2)$ 为磁通线 1,2 单独存在时的磁场，$\boldsymbol{v}_{s_1}(R_1)$、$\boldsymbol{v}_{s_2}(R_2)$ 为相应超导电子速度，根据叠加原理，在某点 P 有

$$\boldsymbol{b}(R_1,\theta_1)=\boldsymbol{b}_1(R_1)+\boldsymbol{b}_2(R_2) \tag{6-31}$$

$$\boldsymbol{v}_s(R_1,\theta_1)=\boldsymbol{v}_{s_1}(R_1)+\boldsymbol{v}_{s_2}(R_2) \tag{6-32}$$

R_2 与 R_1 的几何关系是

$$R_2^2=R_1^2+a^2-2R_1a\cos\theta_1 \tag{6-33}$$

将孤立磁通线情况的(6-30)式推广：

设 ε_{12} 为两根单位长度磁通线的能量，则有

$$\varepsilon_{12}=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta_1\int_\xi^\infty \mathrm{d}R_1\cdot R_1\left[\frac{b^2(R_1,\theta_1)}{2\mu_0}+m\psi_0^2\boldsymbol{v}_s^2(R_1\theta_1)\right] \tag{6-34}$$

将(6-31)，(6-32)代入上式，因为

$$\frac{b^2(R_1\theta_1)}{2\mu_0}=\frac{1}{2\mu_0}[b_1^2(R_1)+b_2^2(R_2)+2\boldsymbol{b}_1(R_1)\cdot\boldsymbol{b}_2(R_2)]$$

$$m\psi_0^2v_s^2(R_1\theta_1)=m\psi_0^2[v_{s_1}^2(R_1)+\boldsymbol{v}_{s_2}^2(R_2)+2\boldsymbol{v}_{s_1}(R_1)\cdot\boldsymbol{v}_{s_2}(R_2)]$$

不难由(6-34)积分证明：

$$\varepsilon_{12}=2\varepsilon+U(a)$$

其中 $\varepsilon=2\pi\int_\xi^\infty R_i\mathrm{d}R_i\left[\frac{b^2(R_i)}{2\mu_0}+m\psi_0^2v_s^2(R_i)\right]$ $i=1$ 或 2

即一根磁通线单独存在时的能量.

$$U(a)=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta_1\int_\xi^\infty\mathrm{d}R_1\cdot R_1\left[\frac{1}{\mu_0}\boldsymbol{b}_1(R_1)\cdot\boldsymbol{b}_2(R_2)+2m\psi_0^2\boldsymbol{v}_{s_1}(R_1)\cdot\boldsymbol{v}_{s_2}(R_2)\right]$$

是两根磁通线之间相互作用能.

R_2 与 R_1 的关系由(6-33)制约，另外由前节知：

$$\boldsymbol{b}_1(R_1)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}k_0\left(\frac{R_1}{\lambda}\right)\hat{e}_z \qquad (6-35a)$$

$$\boldsymbol{b}_2(R_2)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}k_0\left(\frac{R_2}{\lambda}\right)\hat{e}_z \qquad (6-36a)$$

$$\boldsymbol{v}_{s_1}(R_1)=\frac{e}{m}\cdot\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}k_1\left(\frac{R_1}{\lambda}\right)\hat{e}_{\theta_1} \qquad (6-35b)$$

$$\boldsymbol{v}_{s_2}(R_2)=\frac{e}{m}\cdot\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}k_1\left(\frac{R_2}{\lambda}\right)\hat{e}_{\theta_2} \qquad (6-36b)$$

则:

$$U(a)=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta_1\int_\xi^\infty \mathrm{d}R_1\cdot R_1\left[\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\right)^2 k_0\left(\frac{R_1}{\lambda}\right)k_0\left(\frac{R_2}{\lambda}\right)\right.$$

$$\left.+\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}\,2m\psi_0^2\left(\frac{e}{m}\ \frac{\phi_0}{2\pi\lambda}\right)^2 k_1\left(\frac{R_1}{\lambda}\right)k_1\left(\frac{R_2}{\lambda}\right)\right]$$

令 $x_1=\dfrac{R_1}{\lambda}$　　$x_2=\dfrac{R_2}{\lambda}$，利用 $\dfrac{1}{\mu_0\lambda^2}=\dfrac{2n_s e^2}{m}$，

$$U(a)=\frac{\lambda^2}{\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\right)^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta_1\int_\xi^\infty \mathrm{d}x_1\cdot x_1[k_0(x_1)k_0(x_2)+\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}k_1(x_1)k_2(x_2)]$$

由图 6-17 可知

$$\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}=\cos\theta_3=\frac{R_1-a\cos\theta_1}{R_2}$$

因为由(6-33):

$$R_2^{\,2}=R_1^2+a^2-2R_1a\cos\theta_1$$

$$2R_2\frac{\partial R_2}{\partial R_1}=2R_1-2a\cos\theta_1$$

所以有

$$\frac{\partial R_2}{\partial R_1}=\frac{\partial x_2}{\partial x_1}=\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}$$

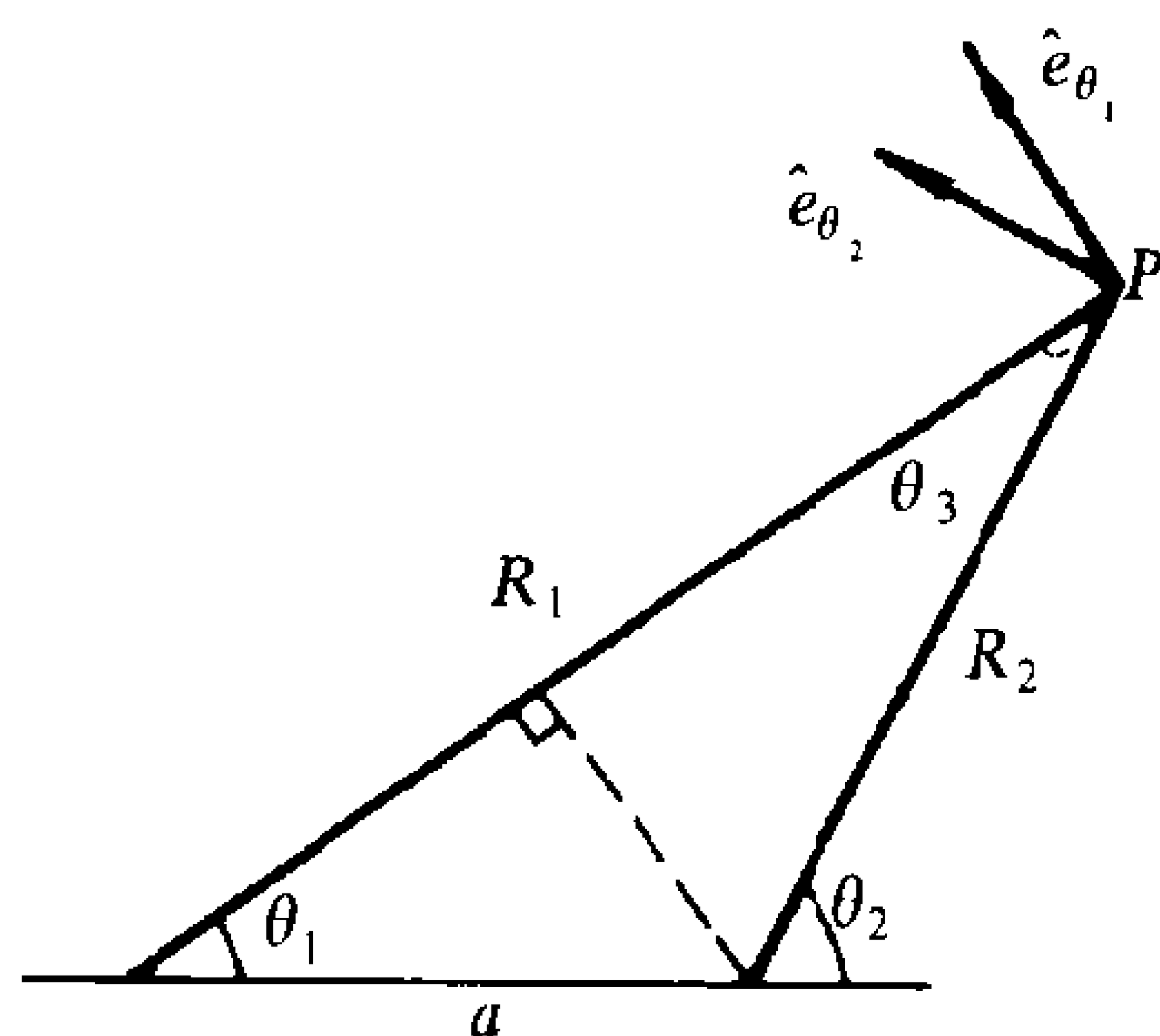


图 6-17　$\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}$ 图示

又因

$$\frac{\partial}{\partial x_1}[x_1\cdot k_1(x_1)k_0(x_2)]$$

$$=\frac{\partial}{\partial x_1}[x_1k_1(x_1)]\ k_0(x_2)+x_1k_1(x_1)\frac{\partial k_0(x_2)}{\partial x_1}$$

利用 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_1}[x_1k_1(x_1)]=-x_1k_0(x_1)$

$$=-x_1k_0(x_1)k_0(x_2)+x_1k_1(x_1)\frac{\mathrm{d}k_0(x_2)}{\mathrm{d}x_2}\cdot\frac{\partial x_2}{\partial x_1}$$

利用 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_2}k_0(x_2)=-k_1(x_2)$

$$=-x_1[k_0(x_1)k_0(x_2)+\hat{e}_{\theta_1}\cdot\hat{e}_{\theta_2}k_1(x_1)k_1(x_2)]$$

所以

$$U(a)=-\frac{\lambda^2}{\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\right)^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta_1\int_{\frac{1}{k}}^{\infty}\mathrm{d}x_1\frac{\partial}{\partial x_1}[x_1k_1(x_1)k_0(x_2)]$$

代入上限:

$$-\frac{\phi_0^2}{\mu_0 4\pi^2\lambda^2}\cdot 2\pi\left[x_1\sqrt{\frac{\pi}{2x_1}}\mathrm{e}^{-x_1}\sqrt{\frac{\pi}{2x_2}}\mathrm{e}^{-x_2}\right]\Bigg|^{\infty}=0$$

代入下限得($R_1=\xi$ 时,$R_2\approx a$):

$$U(a)=\frac{\phi_0^2}{2\pi\lambda^2\mu_0}\cdot\frac{1}{k}k_1\left(\frac{1}{k}\right)k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right)\qquad(6-37\text{a})$$

当 $k\gg\frac{1}{\sqrt{2}}$ 时,由 k_1 的极限行为(6-15a)知

此时 $k_1\left(\frac{1}{k}\right)\approx k$

得

$$U(a)\approx\frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right)\qquad(6-37\text{b})$$

由 $k_0(x)$ 的极限行为(6-21a)及(6-21b)得

当 $a \gg \lambda$,

$$U(a)=\frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2a}}\ \mathrm{e}^{-a/\lambda} \tag{6-38a}$$

当 $\xi \ll a \ll \lambda$,

$$U(a)=\frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2\ln\left(\frac{\lambda}{a}\right) \tag{6-38b}$$

因为 $U(a) \geqslant 0$, 所以两根同向平行磁通线是相互排斥的. 用同样方法可证两根反向平行磁通线之间相互作用是吸引的

$$U(a)=\frac{-1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right) \tag{6-39}$$

图 6-18 描画了反平行情况两根涡线的 $b(R)$ 分布.

下面我们以同向平行涡线为例, 讨论两根相距为 a 的磁通线间的作用力.

置于原点的磁通线 1 的磁感应强度为

$$\boldsymbol{b}_1(R)=\frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\ k_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)\hat{e}_z \tag{6-20}$$

与磁通线 2 的相互作用能

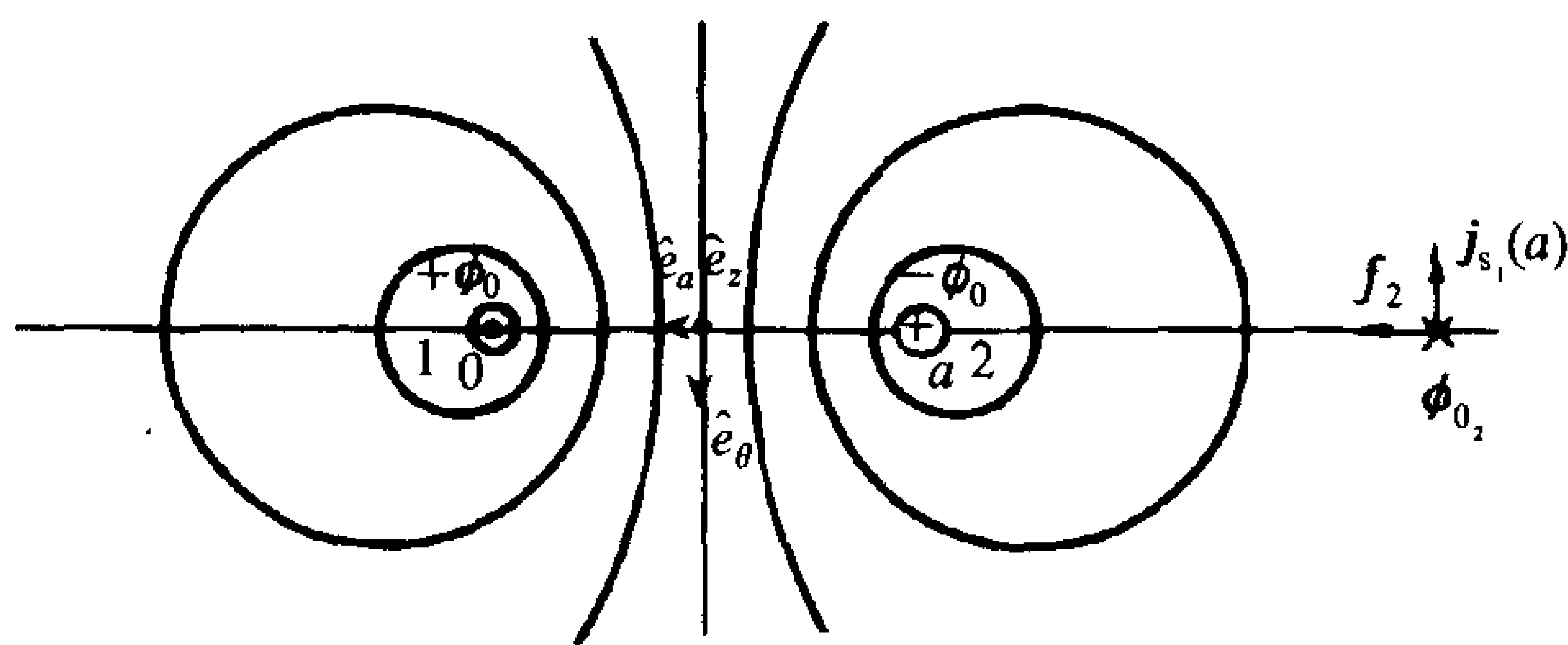


图 6-18 反平行磁通线的 $b(R)$ 分布及相互作用力

$$U(a)=\frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right) \tag{6-37b}$$

$$=\frac{\phi_0}{\mu_0}b_1(a)$$

磁通线 2 感受 1 的作用力为排斥力:

$$\boldsymbol{f}_2=-\nabla U(a)=-\frac{\partial U(a)}{\partial a}\hat{e}_a=-\frac{\phi_0}{\mu_0}\frac{\partial b_1(a)}{\partial a}\hat{e}_a$$

又因为

$$\boldsymbol{j}_{s_1}=\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b}_1=-\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial b(a)}{\partial a}\hat{e}_\theta$$

$\boldsymbol{f}_2$ 可表示为

$$\boldsymbol{f}_2=\left(-\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial b_1(a)}{\partial a}\right)\hat{e}_\theta\times\phi_0\hat{e}_z$$

$$=\boldsymbol{j}_{s_1}(a)\times\boldsymbol{\phi}_{0_2} \tag{6-39}$$

单位长度磁通线受力一般表达为

$$\boldsymbol{f}_L=\boldsymbol{J}\times\boldsymbol{\Phi} \tag{6-40}$$

形式与洛伦兹力相同,磁通线在此力作用下可能发生运动,称为驱动力.

§6-6　第二类超导体混合态的平衡性质

既然同向磁通线存在排斥力,当均匀外磁场大于 H_{c_1} 后,随着涡线涌入,与外磁场方向一致的众多涡旋线,在均匀超导体内,彼此抗衡,势必要排成物理环境几何环境均匀一致的规则点阵. 1957 年阿布里科索夫理论预言了这种涡旋点阵. 10 年后得到实验证实. 我们仅就 H_{c_1} 附近及 H_{c_2} 附近的情况进行讨论.

1. 当 $H_{c_1}(T)\leqslant H\ll H_{c_2}(T)$

假设第二类超导体中存在 N 根同向平行磁通线,它们组成磁

通线格子. 超导体的自由能

$$F_{SH} = F_{SH}^0 + L \cdot \ \varepsilon_{1,2,3,\cdots,N} \tag{6-41}$$

它是(6-26)的推广. L 是磁通线长度. $\varepsilon_{1,2,3,\cdots,N}$ 是 N 根单位长度磁通线的能量.

$$\varepsilon_{1,2,3,\cdots,N} = N\varepsilon + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} U(a_{ij}) \tag{6-42}$$

ε 是孤立磁通线能量, a_{ij} 是涡线 i 与 j 之间的距离. $U(a_{ij})$ 是两根涡线间相互作用能(6-37b). 上式中第一项是 N 个涡线自身能量的总和,第二项是涡线之间排斥作用附加的自由能.

单位体积自由能 $\bar{f}_{SH} = \dfrac{F_{SH}}{SL}$, S 为超导体截面积. 将(6-41), (6-42), (6-37b)代入得

$$\bar{f}_{SH} = \bar{f}_{SH}^0 + \frac{N\varepsilon}{S} + \frac{1}{S} \frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} k_0\left(\frac{a_{ij}}{\lambda}\right) \tag{6-43}$$

由(6-43)得吉布斯自由能: $\bar{g}_{SH} = \bar{f}_{SH} - \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}$.

当磁通线不存在时 $\boldsymbol{B}=0$, $\bar{g}_{SH}^0 = \bar{f}_{SH}^0$, 当存在 N 根磁通线时 $B = n\phi_0$, $\bar{g}_{SH} = \bar{f}_{SH} - n\phi_0 H$. 其中 $n = \dfrac{N}{S}$ 是磁通线密度.

将(6-43)改写成吉布斯自由能展开:

$$\bar{g}_{SH} = \bar{g}_{SH}^0 + n(\varepsilon - \phi_0 H) + \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \sum_{i\neq j}^{n} k_0\left(\frac{a_{ij}}{\lambda}\right) \tag{6-44}$$

当 $H \simeq H_{c_1}(T)$ 时,涡旋之间的距离比 λ 大得多,磁通线密度甚低, $a \to \infty$,它们之间相互作用能可以忽略,只计算单个涡旋能量有

$$\bar{g}_{SH} - \bar{g}_{SH}^0 = n(\varepsilon - \phi_0 H) \tag{6-45}$$

$\bar{g}_{SH}$ 是混合态自由能密度, $\bar{g}_{SH}^0$ 是迈斯纳态自由能密度,两种状态的吉布斯自由能不同,是由于涡旋线的出现.

当 $H < \frac{\varepsilon}{\phi_0}$ 时，$\overline{g}_{SH} > \overline{g}_{SH}^0$ 超导体处于迈斯纳态.

当 $H > \frac{\varepsilon}{\phi_0}$ 时，$\overline{g}_{SH} < \overline{g}_{SH}^0$ 超导体处于混合态.

无涡旋的迈斯纳态与混合态相平衡时，$\overline{g}_{SH} = \overline{g}_{SH}^0$. 由此得到相变点临界磁场:

$$H_{c_1} = \frac{\varepsilon}{\phi_0} \tag{6-46a}$$

当 $k \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$ 时，由(6—30a)得

$$H_{c_1} = \frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln k \tag{6-46b}$$

将 $k = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \sqrt{2}\,\mu_0 \frac{e^*}{\hbar}\lambda^2(T)H_c(T)$ 代入上式，消去 μ_0 有

$$H_{c_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\ln\kappa}{\kappa} H_c \tag{6-47}$$

上式给出了热力学场 H_c 表达的 H_{c_1} .

当外磁场 H 比 H_{c_1} 稍大时，$a > \lambda$，只需计及相邻磁通线之间的相互作用，单位面积中有 n 根磁通线，每一根都有 Z 个最近邻，所以(6-44)中最后一项简化为

$$\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2} nZk_0\left(\frac{a}{\lambda}\right) \tag{6-48}$$

(6-44) 中的另一项，利用(6-46a)$\varepsilon = H_{c_1}\phi_0$ 及 $B = n\phi_0$ 可表为

$$n(\varepsilon - \phi_0 H) = B(H_{c_1} - H) \tag{6-49}$$

既然 n 表示单位面积的线数，总可以写成 $n = d/a^2$，d 是某个常系数，它的大小依赖于格子类型. 例如，六角点阵：$Z=6$，$n = 2/(\sqrt{3}\,a^2)$，$d = 2/\sqrt{3}$. 正四方格子：$Z=4$，$n = 1/a^2$，$d = 1$. 由 $n = B/\phi_0 = d/a^2$ 得

$$a = \sqrt{\frac{\phi_0}{B} d} \tag{6-50}$$

(6 - 50) 式说明 B 与间距 a 的关系．

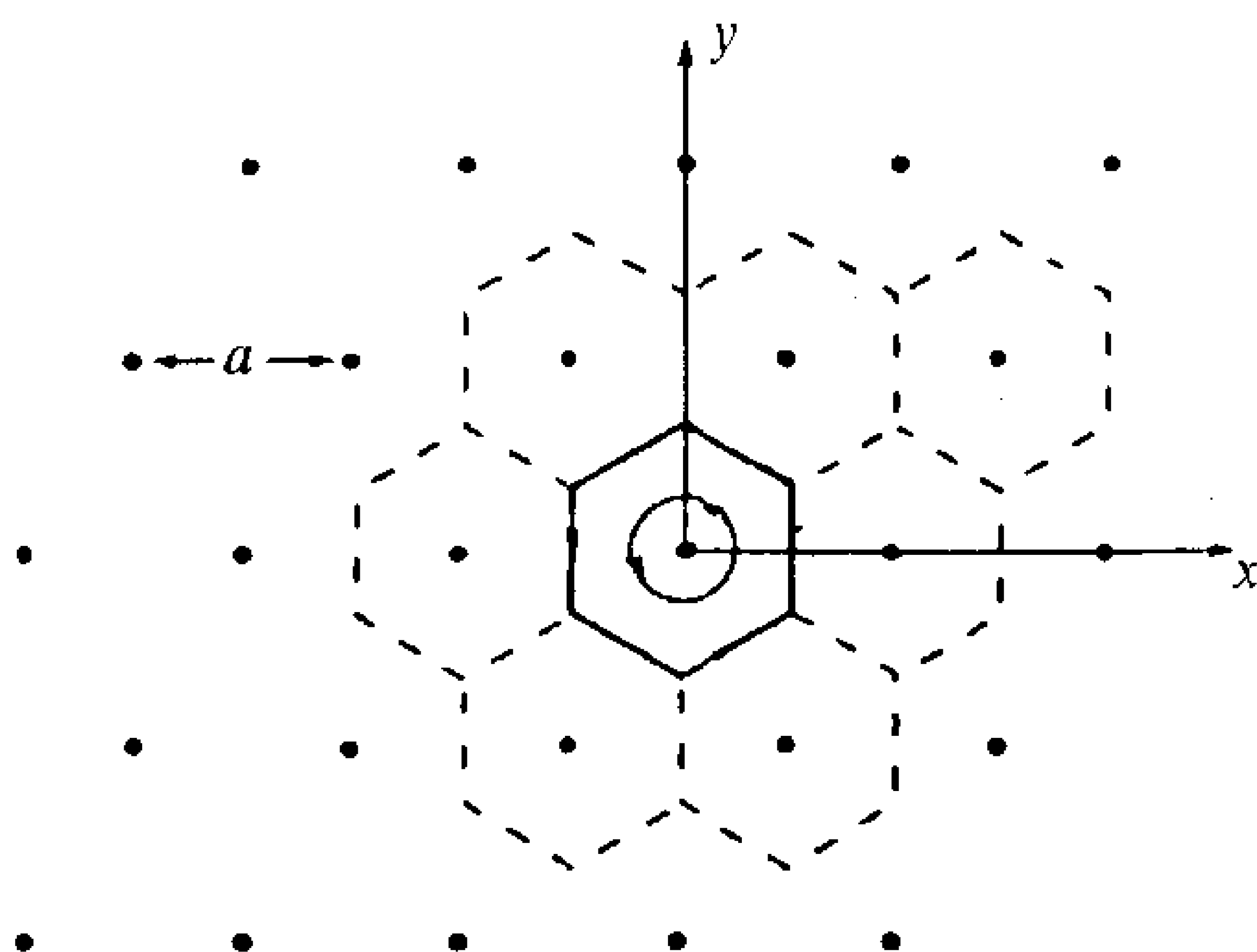


图 6-19　六角涡旋点阵几何图式

利用(6 - 44),(6-48),(6 - 49),得混合态和迈斯纳态吉布斯自由能之差为

$$\bar{g}_{sH}-\bar{g}_{sH}^{0}=B\left[(H_{c_1}-H)+\frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}\ Zk_0\left(\frac{a}{\lambda}\right)\right]\quad(6-51)$$

根据平衡条件 $\left(\frac{\partial\bar{g}_{sH}}{\partial B}\right)_{H.T}=0$ 有

$$H_{c_1}-H+\frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}\ Z\left[k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right)+B\frac{\partial k_0(x)}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial B}\right]=0$$

再由(6 - 50)知

$$x=\frac{a}{\lambda}=\sqrt{\frac{\phi_0 d}{B}}\,/\lambda,\qquad \frac{\partial x}{\partial B}=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\phi_0 d}{\lambda^2}}\ B^{-\frac{3}{2}}$$

利用 $\frac{\mathrm{d}k_0(x)}{\mathrm{d}x}=-k_1(x)$ 　　及 $a^2=\frac{d}{n}$

有 $$H-H_{c_1}-\frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}Z\left[k_0\left(\frac{a}{\lambda}\right)+\frac{a}{2\lambda}\ k_1\left(\frac{a}{\lambda}\right)\right]\qquad(6-52)$$

将(6 - 52)代入(6 - 51),有

$$\overline{g}_{\mathrm{SH}} - \overline{g}_{\mathrm{SH}}^{0} = \frac{B\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} Z\left(\frac{a}{\lambda}\right) k_1\left(\frac{a}{\lambda}\right) \tag{6-53}$$

在 H 足够接近 H_{c_1} 、$a \gg \lambda(T)$ 的情况下，$k_0(x)$、$k_1(x)$ 用极限式(6－21b) 及(6－15b)表达，于是有

$$H - H_{c_1} = \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} Z\left[2\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2a}}\ e^{-a/\lambda} + \frac{a}{\lambda}\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2a}}\ e^{-a/\lambda}\right]$$

由于 $a \gg \lambda$，方括号中第一项可忽略掉，因而，

$$H - H_{c_1} \approx \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} Z \sqrt{\frac{a\pi}{2\lambda}}\ e^{-a/\lambda} \tag{6-54}$$

从上式可知 $H - H_{c_1}$ 大趋势是随 $e^{-a/\lambda}$ 指数式变化，幂函数变化相对要缓慢得多，因子 $\sqrt{\dfrac{a\pi}{2\lambda}}$ 可以忽略．因此大体上 $H - H_{c_1}$ 可简写为

$$H - H_{c_1} \approx \frac{\phi_0 Z}{8\pi\mu_0\lambda^2}\ e^{-a/\lambda}$$

将上式两边取对数：

$$\frac{a}{\lambda} \approx \ln\frac{\phi_0 Z}{8\pi\mu_0\lambda^2(H - H_{c_1})}$$

即

$$\sqrt{\frac{d\phi_0}{B\lambda^2}} \approx \ln\frac{\phi_0 Z}{8\pi\mu_0\lambda^2(H - H_{c_1})} \tag{6-55}$$

这就是在 H_{c_1} 附近平衡态 $B(H)$ 曲线的近似表达式．B 在 $H = H_{c_1}$ 点为零，但斜率 $\mathrm{d}B/\mathrm{d}H$ 是无限大，即曲线以无限大速度陡直上升，这说明第二类超导体一旦进入混合态，就会有大量涡旋线迅速涌入．这是因为磁通线的相互斥力按 $e^{-a/\lambda}$ 变化，在混合态初始阶段磁通线稀少，在 $a \gg \lambda$ 情况下，涡线间几乎不发生作用，因而会毫不受阻地涌入．根据 $M = -H + (B/\mu_0)$，$M - H$ 曲线在 $H = H_{c_1}$

点出现尖峰，而后因 B 骤增而陡然下降，参见图 6-2.

由(6-53)，将 $k_1\left(\frac{a}{\lambda}\right)$ 取极限形式（即 $H\gtrsim H_{c_1}$、$a\gg\lambda(T)$ 时取(6-15b)极限形式）有

$$\overline{g}_{SH}-\overline{g}_{SH}^{0}=\frac{\phi_0 B}{8\pi\mu_0\lambda^2}Z\sqrt{\frac{\pi a}{2\lambda}}\,e^{-a/\lambda}$$

利用(6-54)后，上式化为

$$\overline{g}_{SH}-\overline{g}_{SH}^{0}=-B(H-H_{c_1}) \tag{6-56}$$

从 $B=n\phi_0=\frac{d\phi_0}{a^2}$，得到 B 依赖于 d，又因 $d_\Delta>d_\Box$，有 $B_\Delta>B_\Box$.

(6-56)式说明 B 越大 $\overline{g}_{SH}$ 越小，所以三角格子（或六角格子）比正方格子具有更大的优势出现.

2. 在 $H\approx H_{c_2}$ 附近，混合态 G-L 方程及其解

考虑均匀磁场中无限大超导体. 当 $H>H_{c_2}$ 时，超导体处于正常态，磁场 $\boldsymbol{H}$ 在系统内均匀分布. 当我们连续降低外磁场，达到 $H=H_{c_2}$ 时，超导相开始自发凝聚成核. 当 H 稍小于 H_{c_2}，超导性刚刚开始出现时，超导体实际上被大量涡旋正常芯填满（参看图 6-5c），$|\psi|$很小，因此为应用 G-L 方程提供方便. 非线性项 $|\psi|^2\psi$ 可以忽略，得到了线性化的 G-L 方程：

$$\frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla-e^*\boldsymbol{A})^2\psi=|\alpha|\psi \tag{6-57}$$

设 $\boldsymbol{B}=\mu_0H\hat{\kappa}$，$\hat{\kappa}$ 为 z 方向的单位矢量. 由

$$\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}$$

选择 $\boldsymbol{A}=(0,\mu_0Hx,0)$，将(6-57)化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{1}{2m^*}\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}-\mu_0e^*Hx\right]^2\psi-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$$

$$=|\alpha|\psi \tag{6-58}$$

此方程与自由电子薛定谔方程区别仅在于哈密顿量中与 x 有关的部分发生了变化，由于磁矢势不包含 y,z 坐标，那么 (6－58) 方程的本征态 yz 分量应与零场自由状态相同，仅 x 分量发生变化，设为 $f(x)$，则

$$\psi = e^{i(k_y y + k_z z)} f(x) \tag{6－59}$$

将 ψ 代入原方程得到 $f(x)$ 满足的微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{2m^*}[\hbar k_y - \mu_0 e^* H x]^2 f = \left(|\alpha| - \frac{\hbar^2 k_z^{\ 2}}{2m^*}\right) f \tag{6－60}$$

若令 $$x_0 = \frac{\hbar k_y}{\mu_0 e^* H},\ \omega = \frac{\mu_0 e^* H}{m^*},\ \beta = |\alpha| - \frac{\hbar^2 k_z^{\ 2}}{2m^*} \tag{6－61}$$

则 (6－60) 化为一个以 x_0 为中心的一维简谐振子的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{m^*}{2}\omega^2 (x - x_0)^2 f = \beta f \tag{6－62}$$

谐振子能量
$$\beta_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{6－63}$$

由 (6－61) 第三式得知超导电子能量：

$$|\alpha_n| = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k_z^{\ 2}}{2m^*} \tag{6－64}$$

可见，超导电子沿 z 方向保持自由运动，其能量为 $\frac{\hbar^2 k_z^{\ 2}}{2m^*}$，在垂直于磁场的 $x-y$ 平面，电子受洛伦兹力而作频率为 ω 的圆周运动．量子化能级为 $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，称为朗道能级，这一结果是朗道研究电子在磁场中运动时首先得到的．

将 (6－61) 第二式代入 (6－64) 得

$$H=\frac{m^*}{\mu_0\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar e^*}\left(|\alpha_n|-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*}\right)$$

利用 $\phi_0=\frac{h}{e^*}$ 及 $\xi_n^2=\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha_n|}$，$H$ 可表为

$$H=\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0(2n+1)}(\xi_n^{-2}-k_z^2)$$

如果令 $k_z=0$, $n=0$, 则 H 达到最高值,这是降低外磁场时,在系统内部超导相刚刚开始凝聚成核的磁场,即临界磁场 H_{c_2}，对应于 $\psi\neq 0$ 的解存在时 H 的最大值:

$$H_{c_2}=\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2(T)} \tag{6 - 65a}$$

或

$$H_{c_2}=\frac{2m^*|\alpha|}{\mu_0 e^*\hbar} \tag{6 - 65b}$$

利用式(4-5)、(4-13)、(4-15)和(4-16)即

$$\frac{1}{2}\mu_0H_c^2=\frac{\alpha^2}{2\beta},\qquad \xi^2(T)=\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|},$$

$$\lambda^2=\frac{m^*\beta}{\mu_0e^{*2}|\alpha|},\qquad k=\frac{\lambda(T)}{\xi(T)}$$

得到

$$H_{c_2}=\sqrt{2}\,kH_c \tag{6 - 65c}$$

此式表示上临界磁场 H_{c_2} 与热力学临界场 H_c 的关系. 当 $k>1/\sqrt{2}$ 时,表明第二类超导体 $H_{c_2}>H_c$. 当 $k\leqslant 1/\sqrt{2}$ 时,说明第一类超导体中发生"过冷"现象,在 $H_{c_2}<H_c$ 时仍处于正常态.

当 $n=0$ 时,根据量子力学,谐振子方程(6-62)基态本征函数为

$$f(x)=e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x-x_0}{\xi(T)}\right]^2}$$

当 $k_z=0$, 由(6-59)得 $H=H_{c_2}$ 时

$$\psi_{H_{c_2}}(x,y)=C\,\mathrm{e}^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi^2(T)}}\times \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi\mu_0 H_{c_2}}{\phi_0}x_0} \tag{6-66}$$

其中
$$x_0=\frac{\hbar k_y}{\mu_0 e^* H_{c_2}}=\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c_2}}k_y$$

由(6-66)看出,在 x_0 左右大约 $\xi(T)$ 的范围内, $\psi_{H_{c_2}}\neq 0$ 即超导成核可在 $x=x_0$ 附近发生. 由于 k_y 任意,参量 x_0 是一连续变量,解(6-66)对系统内部的任意点都可以存在,也就是 $H=H_{c_2}$ 时,超导成核可在任意点发生. 从(6-60)线性性质看,在外磁场稍小于 H_{c_2} 之后,样品内许多地方发生超导成核,$|\psi|$ 在 x 和 y 方向会出现周期性结构,上面的特解(6-66)已不适用. 我们可以按照点阵周期性要求构成 G-L 方程在 H_{c_2} 附近的一般解. 其形式在 x 及 y 方向上具有周期性. 阿布里柯索夫求出了 $|\psi|^2$ 的平衡分布(如图 6-20),并指出三角形点阵在 H_{c_2} 附近具有最小自由能.

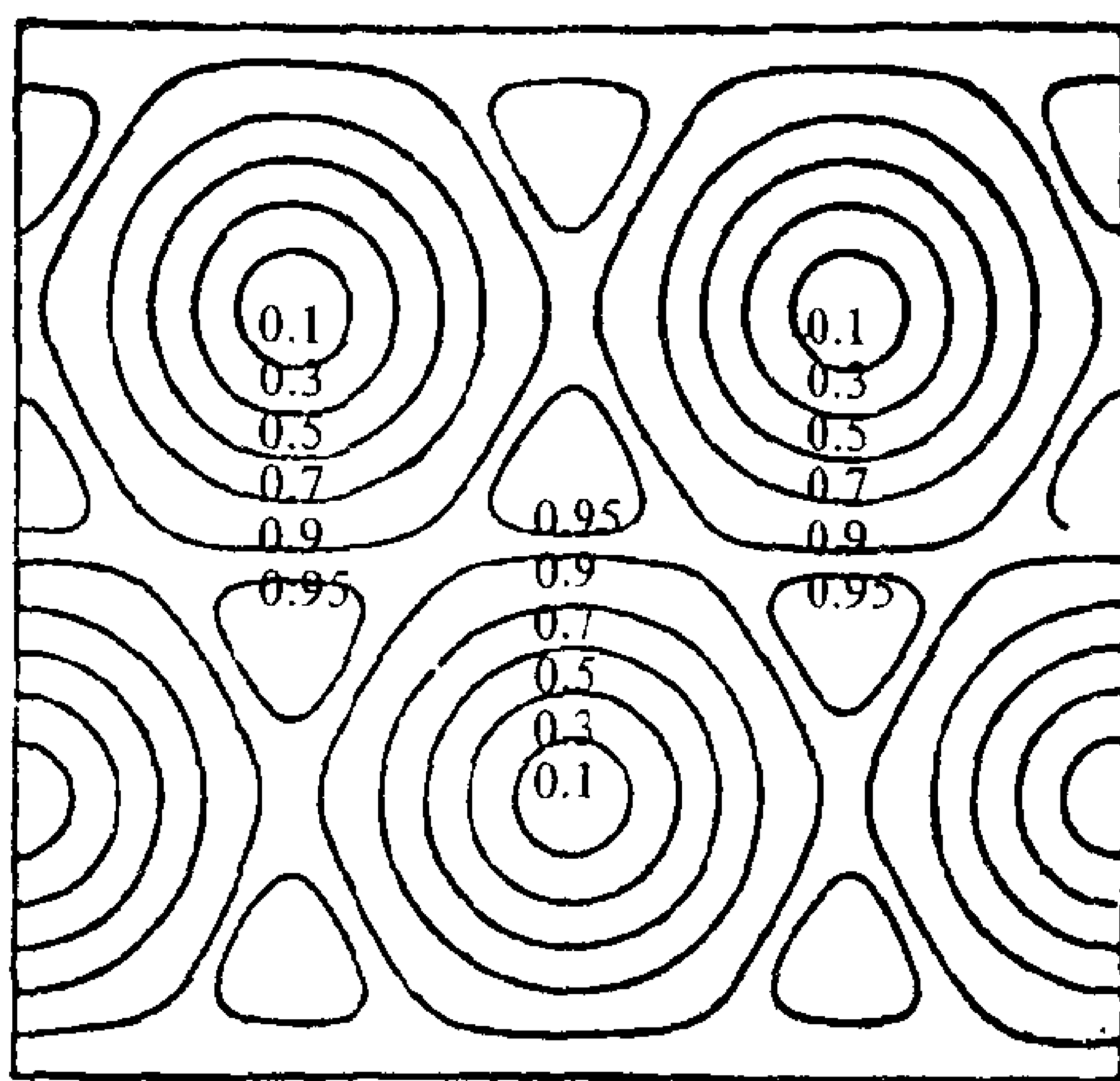


图 6-20 磁通线的点阵结构(数值为 ψ/ψ_∞)

第七章　非理想第二类超导体

第二类超导体依据材料构成与磁化特性不同又分为两类．前一章涉及的为理想第二类超导体，样品经过充分退火处理，材料构成均匀，混合态时磁通线分布均匀，磁化曲线基本上是可逆的．本章所要介绍的非理想第二类超导体或称硬超导体，有时也称为第三类超导体．样品加工后未经退火，或多或少存在空位、杂质、内应力、位错、脱溶相等缺陷，体内磁通线分布不均匀，磁化曲线表现为不可逆的磁滞回线．

§7-1　静磁场中的行为

1. 磁滞现象

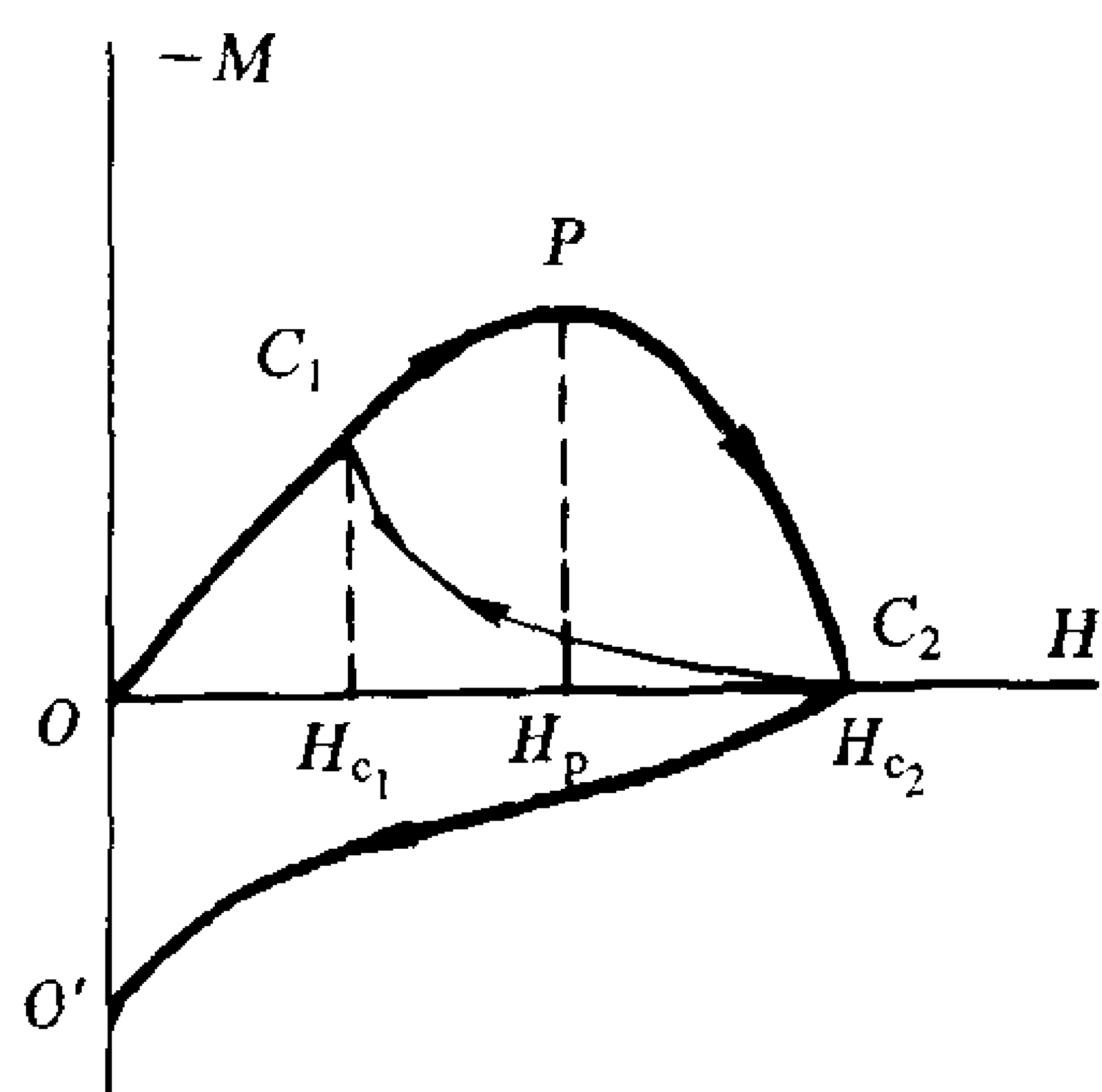


图 7-1a　第二类超导体的 $M-H$ 曲线
粗线为非理想第二类超导体
磁化曲线

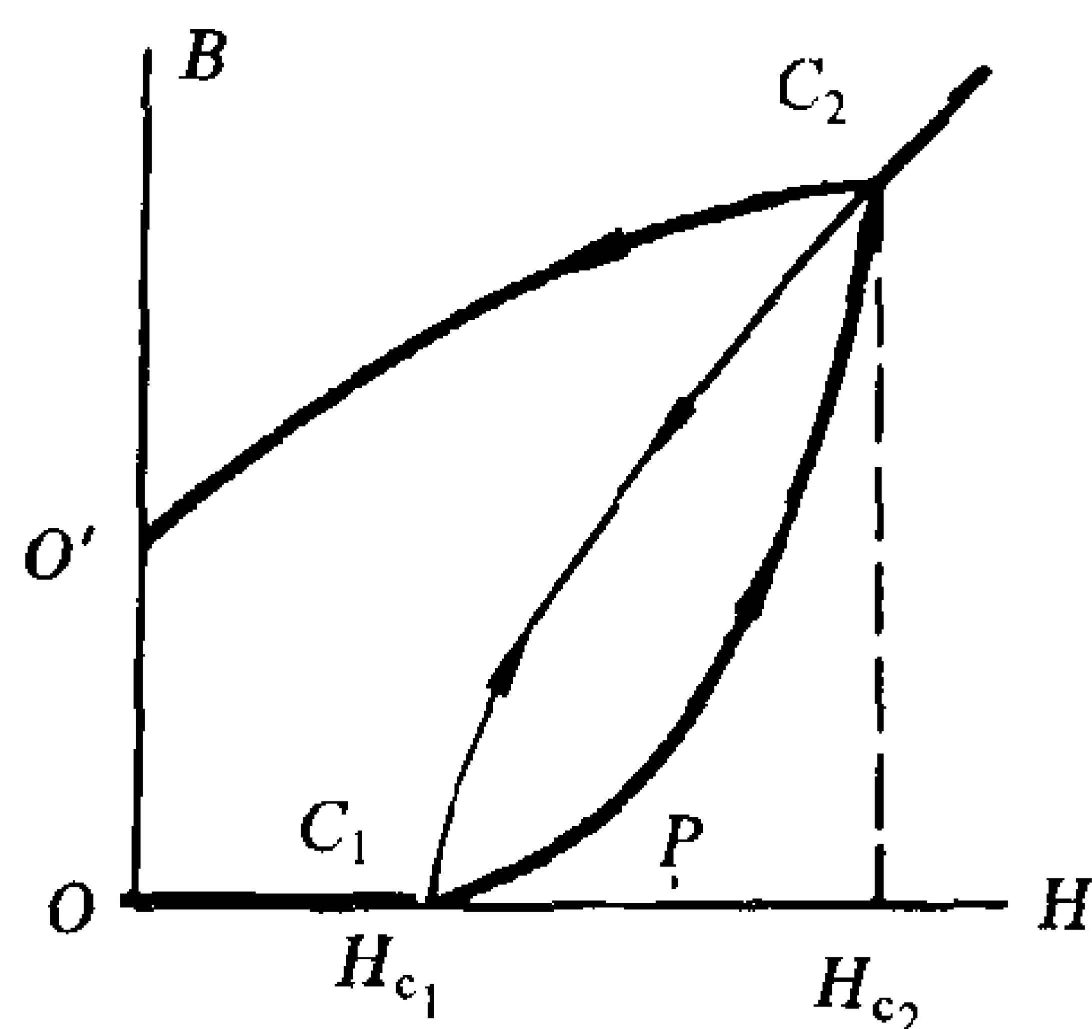


图 7-1b　第二类超导体的 $B-H$ 曲线
粗线为非理想第二类超导体
磁化曲线

图 7-1a、b中 OC_1C_2 为理想第二类超导体的可逆磁化曲线，OC_1PC_2O' 为非理想第二类超导体(下称硬超导体)的不可逆磁化曲线.

当外磁场小于 H_{c_1} 时，超导体处于迈斯纳态. $H>H_{c_1}$ 后，体内出现磁通线，$B\neq 0$，7-1a图曲线偏离了 $H=-M$ 直线，先随 H 增大上升至 P 点. $H>H_P$ 后，H 再增大，曲线转为下降. 从 $H_{c_1}-H_{c_2}$ 范围内，对于同一 H，硬超导体 B 值比理想第二类超导体要小(见 7-1b 图)，而 $-M$ 值要高(见 7-1a 图). 这表明磁通线进入硬超导体较为困难. 当 $H>H_{c_2}$ 以后，超导态变为正常态，$M=0$. 若让 H 逆转减小，硬超导体磁化曲线即表现出不可逆现象，磁化不再沿 C_2PC_1O 回复，而是沿另一曲线 C_2O' 变化. M 变为正值，显现顺磁性，B 值也比理想第二类超导体高，这表明磁通线排出也受到阻碍. 当 $H=0$ 时，$M\neq 0$，出现剩磁，说明有部分磁通线滞留体内. 往后再反方向加大磁场，从零反向增至 H_{c_2} ……，磁化曲线如图 7-2 形成不可逆的磁滞回线.

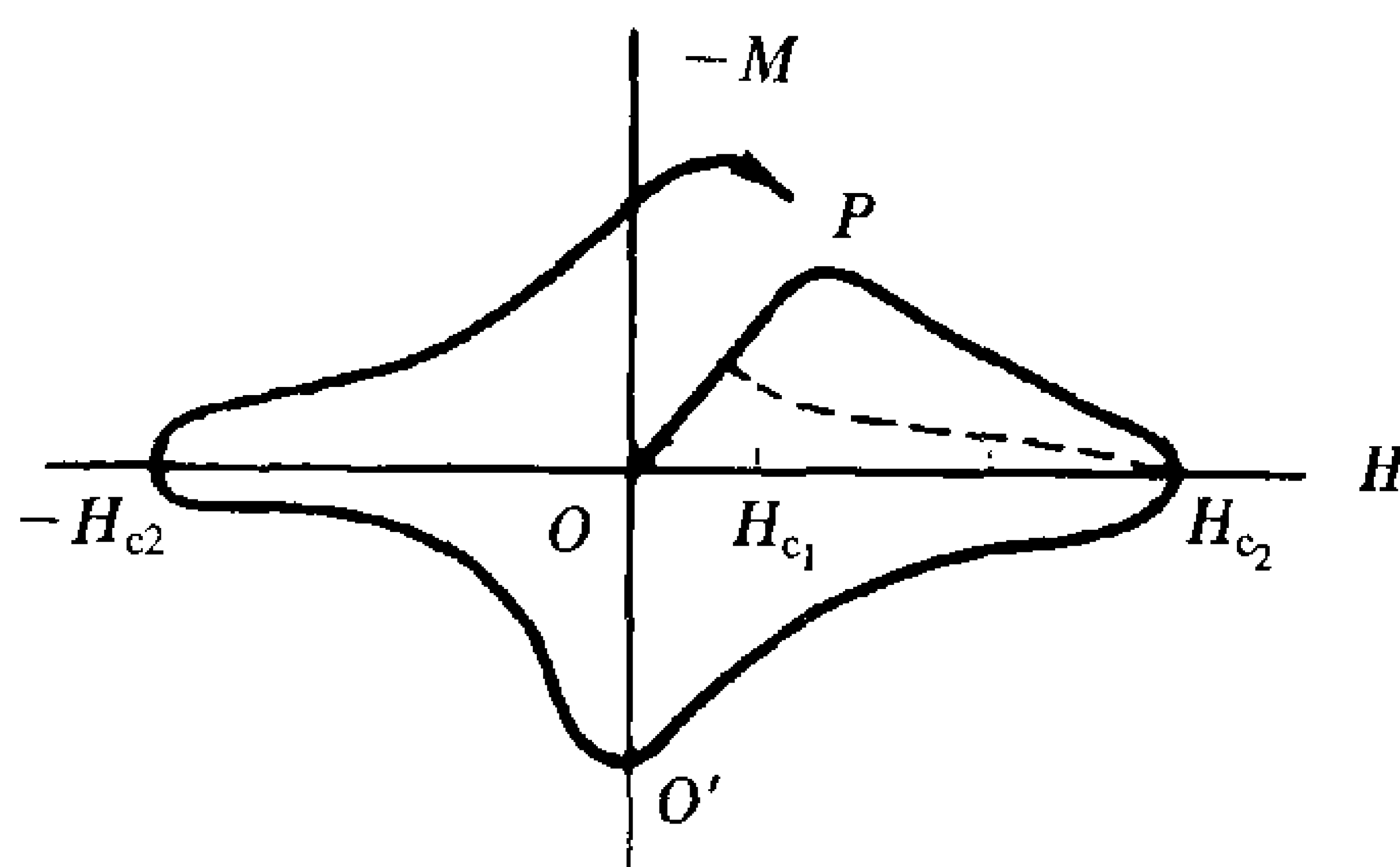


图 7-2 非理想第二类超导体磁滞回线

从图 7-1b 看出，硬超导体一旦磁场超过 H_{c_1}，B 就不再为零，就不再有完全抗磁性.

根据以上分析可知,非理想第二类超导体的状态不仅依赖于 H, T, 而且与经历的过程有关.

2. 磁通线非均匀分布

在实际样品中,由于缺陷等不均匀体存在,磁通线移动受阻.在这里被钉扎下来. 在混合态初始阶段,磁通线十分稀少地分布在样品边缘区域,从边界往里越来越稀疏(图 7-3),样品中心区域磁场为零,无磁通线分布. 磁通线格子也不规则. 随着 H 增大,磁通线不断由外进入,逐渐密集起来,超过一定数值后,磁通线才分布在整个超导体内,由于材料不均匀,磁通线分布也不均匀.

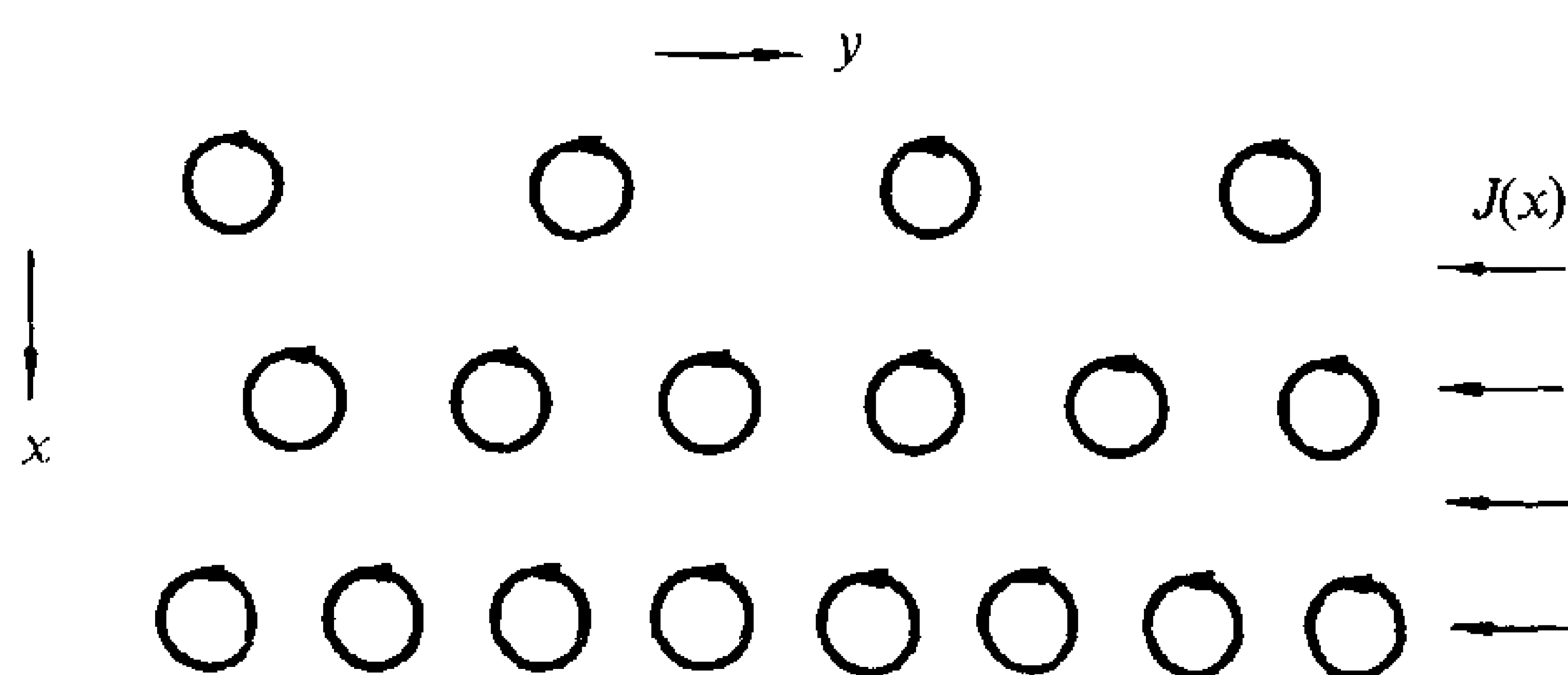


图 7-3 钉扎阻碍磁通线自由移进时,靠近表面磁通线的非均匀分布示意图

§7-2 非均匀状态下 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$、$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$ 与洛伦兹力 $\boldsymbol{F}_L(\boldsymbol{r})$

由于体内磁通线非均匀分布,超导体中某一点处磁场 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$、超导电流 $\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})$ 应分别等于每根磁通线在 $\boldsymbol{r}$ 点产生的磁场、电流之和.

$$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})=\sum_i \boldsymbol{b}_i(\boldsymbol{r}) \tag{7-1a}$$

$$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=\sum_i \boldsymbol{j}_{si}(\boldsymbol{r}) \tag{7-1b}$$

以 $\boldsymbol{r}$ 为中心取一小体元 ΔV，它是一个宏观小微观大的区域．以微观量 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$ 取平均来定义宏观磁感应强度 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{1}{\Delta V}\int_{\Delta V}\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{7-2}$$

引入磁通密度 $n(\boldsymbol{r})$ 描述磁通线分布疏密程度随位置 $\boldsymbol{r}$ 的变化，其定义为

$$n(\boldsymbol{r})=\lim_{\Delta S\to 0}\frac{\Delta N}{\Delta S}=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{\Delta L}{\Delta V} \tag{7-3}$$

其中 ΔN 是面元 ΔS 上的总磁通线数，ΔL 是体元 ΔV 内磁通线总长度．假设 ΔV 中的磁通线近似为点阵分布，相互近似平行，并略去 ΔV 以外磁通线的贡献．将(7－1a)代入(7－2)可得

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{1}{\Delta V}\int_{\Delta V}\frac{\boldsymbol{\phi}_0\Delta N}{\Delta S}\mathrm{d}V=n(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\phi}_0 \tag{7-4}$$

以同样方法定义体电流密度 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$，由于磁通线非均匀分布，相邻涡流不能完全抵消(参见图 7－3)，因此形成由静磁场引起的感应电流密度

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{1}{\Delta V}\int_{\Delta V}\boldsymbol{j}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V \tag{7-5}$$

电流 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\mu_0\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=\nabla\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$$

由(7－4)可知，该电流是因为磁通线密度 $n(\boldsymbol{r})$ 不均匀所致．对于理想第二类超导体 $n(\boldsymbol{r})=$ 常 数，所以体电流密度 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=0$．因此，体电流密度不为零是非理想第二类超导体特有的性质．

第一类超导体：　　$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=0$

理想第二类超导体：$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})\neq 0$，$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})=0$

硬超导体：　　　　$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})\neq 0$，$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\neq 0$

我们知道两根平行的磁通线是互相排斥的，在磁通线分布不均匀的时候，每根磁通线所受的排斥作用各个方向上是不相等的，不能完全抵消.

在前一章里，我们得出两根磁通线之间相互作用力:

$$\boldsymbol{f}_i=\boldsymbol{j}_j(\boldsymbol{r}_{ij})\times\boldsymbol{\phi}_0$$

这是单位长度的第 i 根磁通线在 $r=r_{ij}$ 处所受第 j 根磁通线的作用力. 若设 $\delta\boldsymbol{f}_i$ 为第 i 根单位长度磁通线所受总作用力，则有

$$\delta\boldsymbol{f}_i=\sum_{j\neq i}\boldsymbol{j}_j(\boldsymbol{r}_{ij})\times\boldsymbol{\phi}_0=\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r}_i)\times\boldsymbol{\phi}_0$$

其中 $\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r}_i)=\sum_{j\neq i}j_j(\boldsymbol{r}_{ij})$, $\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r}_i)$ 为所有磁通线在 $r=r_i$ 点产生的超导电流密度的总和.

宏观量是平均作用力，因此必须对微观量 $\delta\boldsymbol{f}_i$ 取平均. 围绕 r_i 取一宏观小微观大的体积 ΔV, 那么作用于 ΔV 中所有磁通线的总力为 $\sum_{i(\Delta V)}\delta\boldsymbol{f}_i\cdot\Delta l_i$ ，再对 ΔV 内磁通线总长 ΔL 求平均，就得到作用于单位长磁通线的平均作用力 $\boldsymbol{f}_L(\boldsymbol{r})$:

设 Δl_i 为 ΔV 中第 i 根磁通线长度

$$\boldsymbol{f}_L(\boldsymbol{r})=\frac{\sum_{i(\Delta V)}\delta\boldsymbol{f}_i\Delta l_i}{\Delta L}=\frac{\sum_{i(\Delta V)}(j_s(\boldsymbol{r}_i)\cdot\Delta l_i)\times\boldsymbol{\phi}_0}{\Delta V\cdot n(\boldsymbol{r})}$$

$$=\frac{\delta\boldsymbol{f}_1\cdot\Delta l_1+\delta\boldsymbol{f}_2\cdot\Delta l_2+\cdots\cdots}{\Delta l_1+\Delta l_2+\Delta l_3+\cdots\cdots}$$

$$=\frac{j_s(\boldsymbol{r}_1)\cdot\Delta l_1+j_s(\boldsymbol{r}_2)\cdot\Delta l_2+\cdots\cdots}{\Delta V\cdot n(\boldsymbol{r})}\times\boldsymbol{\phi}_0\qquad(\Delta V\to 0)$$

为明确 $\boldsymbol{f}_L(\boldsymbol{r})$ 的宏观意义，可把上式中对每根磁通线求和改写为积分，注意 $\mathrm{d}S\cdot n(\boldsymbol{r})$ 为面元上的磁通线数目.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{f}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) &= \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \frac{\boldsymbol{j}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) \cdot \mathrm{d}l \cdot \mathrm{d}S\, n(\boldsymbol{r})}{n(\boldsymbol{r})} \times \boldsymbol{\phi}_0 \\
&= \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \boldsymbol{j}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V \times \boldsymbol{\phi}_0 \\
&= \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{\phi}_0 \qquad (7-6)
\end{aligned}
$$

以上推导利用了(7－3)、(7－5)定义式.

引入

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{f}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) \qquad (7-7)$$

表示单位体积中的磁通线平均所受作用力，将(7－6)式代入上式得

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) &= \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \qquad (7-8a) \\
&= n(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{\phi}_0 \qquad (7-8b)
\end{aligned}
$$

由于(7－6)与(7－8a,b)和洛伦兹力形式相似，所以 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{L}}$ 称为线洛伦兹力，$\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}$ 称为体洛伦兹力. 应注意它们并不是真正的洛伦兹力，因为洛伦兹力是磁场作用在电流上的力，而 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{L}}$ 或 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}$ 是超导体的体电流密度 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$ 对磁通线的作用力.

体电流密度 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})$ 与体洛伦兹力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 是非理想第二类超导体中的两个特征量，这两个量在理想第二类超导体中都等于零.

将 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \boldsymbol{B}$ 及 $\boldsymbol{B} = n \boldsymbol{\phi}_0$ 代入(7－8a)，并利用 $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \times \boldsymbol{c} = (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{b} - (\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{a}$，可推出

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) &= \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \boldsymbol{B}) \times \boldsymbol{B} \\
&= \frac{1}{\mu_0} [\nabla \times n(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{\phi}_0] \times \boldsymbol{B} \\
&= \frac{1}{\mu_0} (\nabla n(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{\phi}_0) \times \boldsymbol{B} \\
&= \frac{1}{\mu_0} \{[\nabla n \cdot \boldsymbol{B}] \boldsymbol{\phi}_0 - (\boldsymbol{\phi}_0 \cdot \boldsymbol{B}) \nabla n\}
\end{aligned}
$$

由于磁通线平行于 z 轴方向，因此磁通线密度变化的方向是平行于 $x-y$ 平面的，即 ∇n 的方向垂直于 $\boldsymbol{B}$，$\boldsymbol{B}$ 与 $\boldsymbol{\phi}_0$ 都是沿 z 方向，因此有

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}=-\frac{1}{\mu_0}\boldsymbol{\phi}_0 B\nabla n \tag{7-9}$$

此式说明洛伦兹力来源于磁通线密度的不均匀，指向密度递减的方向，若磁通线分布均匀，如在理想第二类超导体，$\nabla n=0$，则磁通线不受力作用，磁通线呈现规则的点阵分布．对每根磁通线，来自其他磁通线的排斥力对称抵消了，因此不发生磁通流动．但在非理想第二类超导体内，$\nabla n \neq 0$，磁通线受到横向的洛伦兹力，便会产生横向运动，只要没有达到均匀分布，则磁通线会不停运动，但用毕特图案技术拍摄一个处于静磁场中的硬超导体，磁通线不均匀分布一般说是不随时间变化的，即磁通线静止不动．这说明一定存在与洛伦兹力相抗衡的力，使磁通线能钉扎在那里，维持不均匀密度的稳定存在．

§7-3 钉扎力和钉扎中心

在实际超导体中，结构、成分和应力分布的不均匀性总是会有的．比如各类缺陷：杂质、空洞、晶格畸变等．磁通线运动到那里，就可能被阻塞住，被钉扎下来．这些缺陷叫做钉扎中心，它们产生的阻碍磁通线运动的力叫钉扎力．钉扎力用 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{p}}$ 代表．

缺陷的钉扎作用越强，磁通线进入或排出超导体受到的阻碍作用也越强，致使超导体内磁通线数目的变化落后于外场的变化，从而产生磁滞现象，并使非理想第二类超导体磁化曲线形成特有的回滞．7-1 节对此已有所描述．

钉扎作用产生的原因应从能量角度来分析．当超导体从迈斯纳态转变为混合态时，磁通线的出现使涡旋芯部转为正常态．因为

这需要提供相变的凝聚能，所以能量升高了 $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 V$，这里 V 是涡芯体积．如果芯部存在缺陷，比如一个体积为 V_A 的正常态杂质（图 7-4a）则无需对这部分体积提供能量，比缺陷存在于磁通线之外（图 7-4b）的情况能量要低 $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 V_A$，因而在缺陷处形成势能低谷（图 7-5）．必须向磁通线提供能量，它才能越过势垒，脱离缺陷．这样，缺陷的势阱陷落像一根针把涡线钉扎在那里．在非理想第二类超导体内，大量缺陷形成一个个钉扎中心，使磁通线处于这些非均匀区时能量更低，钉扎作用的强弱就是由势阱深度决定的．此外，从 H_c 随温度变化可知，钉扎力的大小也与温度有关，一般随温度升高，钉扎作用减弱．

上述钉扎机制称做凝聚能钉扎．另外还有镜像力钉扎、弹性能钉扎等，此处不再讨论．总的说来，钉扎作用起源于材料的不均匀性，各种机制往往同时存在．

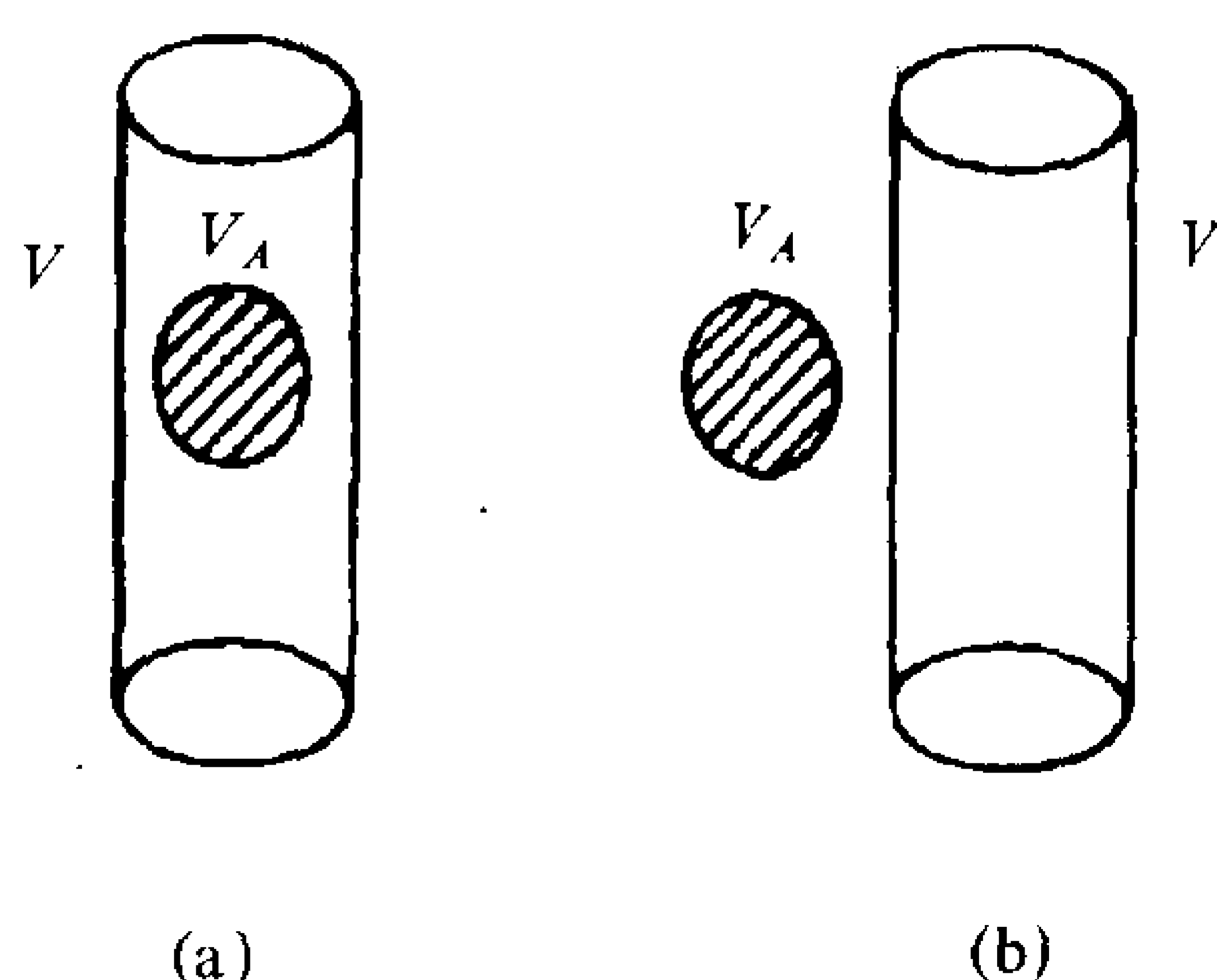


图 7-4　凝聚能钉扎　(a) 非均匀相在磁通线内
(b) 非均匀相在磁通线外

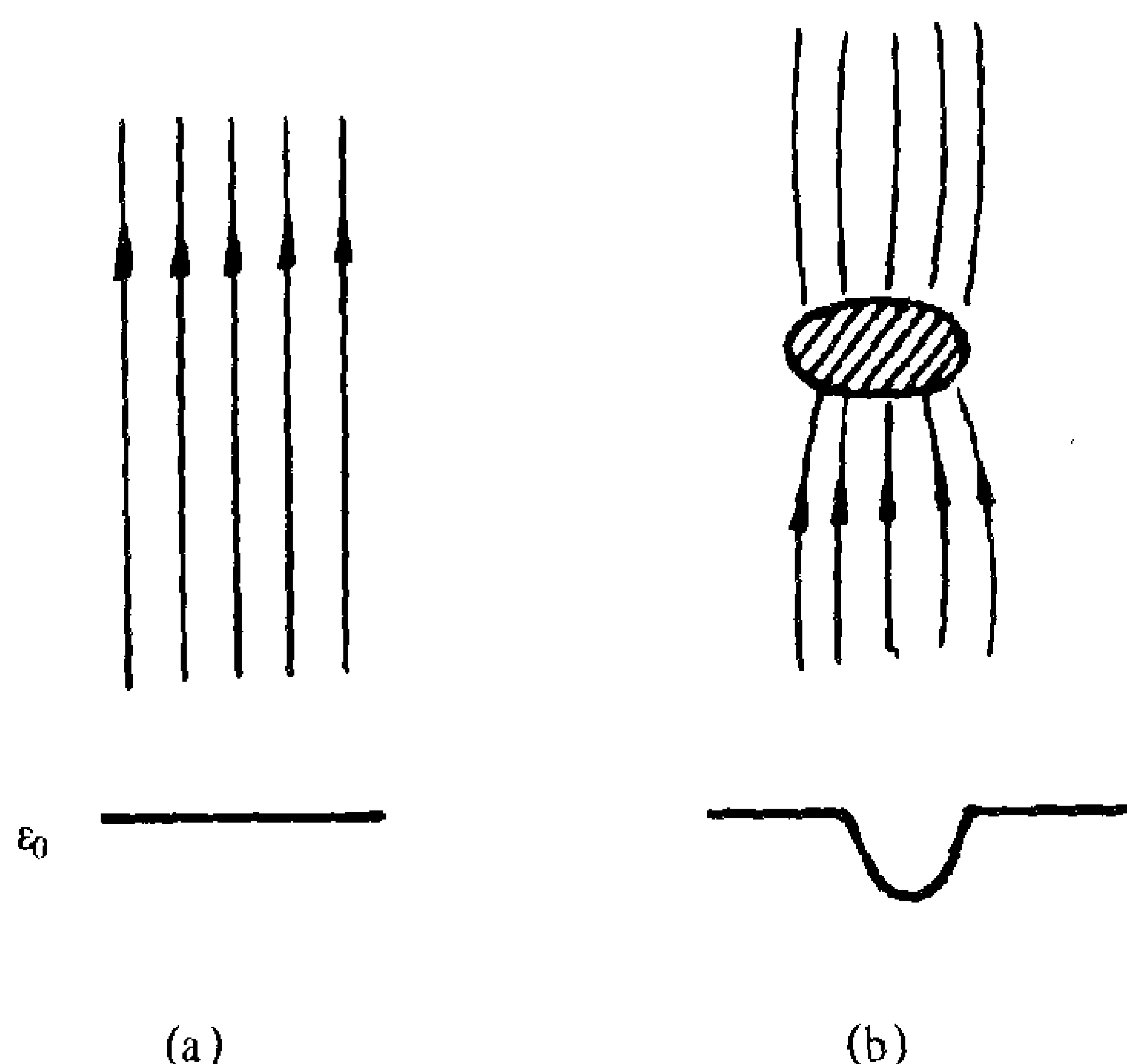


图 7-5 (a) 理想第二类超导体磁通线均匀分布

(b) 非理想第二类超导体缺陷的钉扎作用

§7-4 临界态

当非理想第二类超导体的钉扎力 $\boldsymbol{F}_p$ 与驱动力(即洛伦兹力)$\boldsymbol{F}_L$ 相等时

$$\boldsymbol{F}_p + \boldsymbol{F}_L = 0$$

系统维持一个磁通线非均匀分布,磁通线似要流动又没流动,一旦外磁场 H 和电流 J 稍有变化,使 $\boldsymbol{F}_P < \boldsymbol{F}_L$,涡旋线就会真正开始移动起来.这样一个临界状态叫临界态.

1. 临界态建立的动态过程

设一维半无限超导体,位于 $x>0$ 的半空间. 外界磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于超导体的表面,$T=0\text{K}$. 临界态建立大致经历以下四个阶段,参看图 7-6.

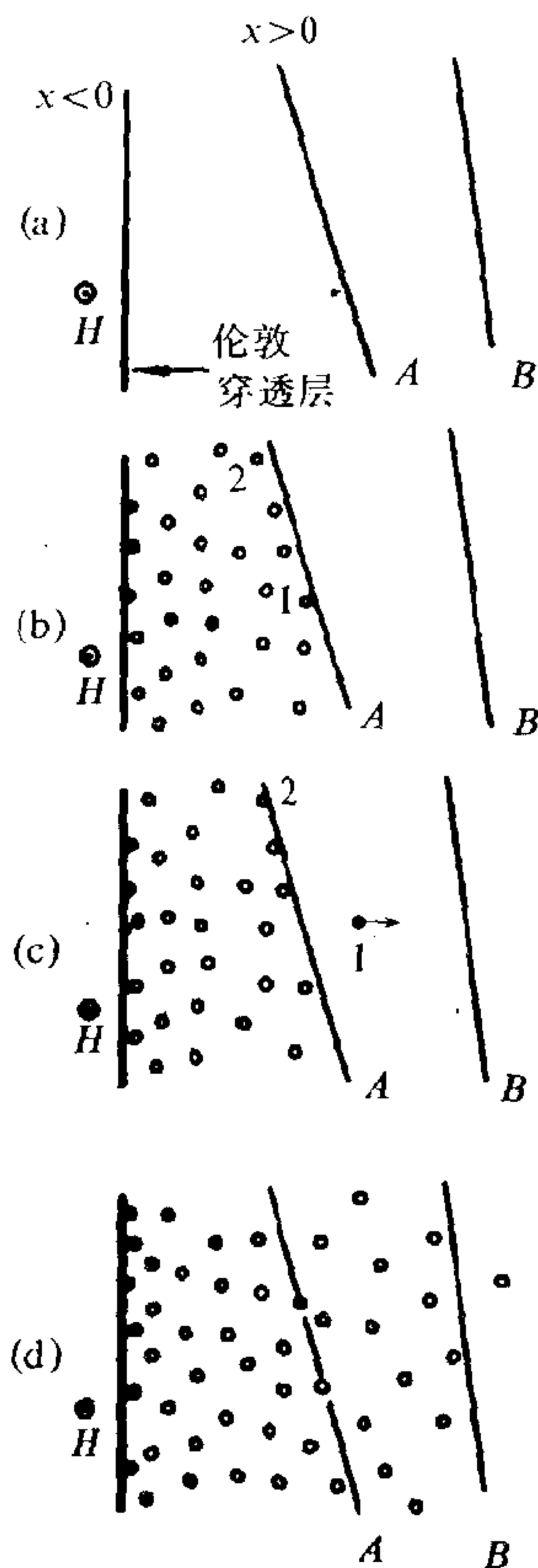


图 7-6　临界态建立的微观过程

(i) 当 H 从零开始增大时，磁场只限于表面伦敦穿透层，磁通密度 $\boldsymbol{B}$ 仅分布于大约 λ 深度的薄层，超导体内部 $\boldsymbol{B}=0$. 这时超导体处于迈斯纳态.

(ii) 当 $H \geqslant H_{c_1}$ 以后，磁通线在表面穿透层中形成，受到穿透层磁场的排斥便向超导体内运动，首先遇到缺陷 A 而被钉扎在 A 附近.

(iii) 假设 H 维持在大于 H_{c_1} 的某恒定值. 磁通线的形成与运动经历一系列微观过程. 首先在表面和钉扎中心 A 之间陆续形成新的磁通线，磁通线密度逐渐加大，因为 $|\boldsymbol{F}_L| \propto |\nabla n|$, 作用在该区域内磁通线上的洛伦兹力 $\boldsymbol{F}_L$ 大于钉扎力 $\boldsymbol{F}_p$ 后，便有磁通线越过钉扎中心 A.

(iv) 越过 A 的磁通线又不断增多，并往超导体深处运动，遇到内部的缺陷 B, 又被 B 钉扎，新的磁通线不断形成，密度加大，$\boldsymbol{F}_L$ 再次大于 B 区的 $\boldsymbol{F}_p$，越过 B, 不断向内部运动，不断越过新的钉扎中心……

此过程一直进行下去，直到满足一定条件后，磁通线的产生和运动才会停止，磁通线分布不再随时间变化，这个条件是

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})=-\boldsymbol{F}_{\mathrm{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{7-10}$$

即在超导体内,钉扎力和洛伦兹力处处时时相等,磁通线非均匀分布处于临界稳定状态,称为临界态.

利用(7-8a)式 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$ 及(7-10)式,得出临界态对应的体感应电流密度 $\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}$

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=-\boldsymbol{F}_{\mathrm{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{7-11a}$$

$\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}$ 值由 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{P}}$ 决定,称为临界感应电流密度. 在 $\boldsymbol{B}$ 与 $\boldsymbol{J}$ 垂直的情况下,

$$J_{\mathrm{c}}=\frac{F_{\mathrm{p}}}{B} \tag{7-11b}$$

洛伦兹力 $F_{\mathrm{L}}=JB$.

当 $J<J_{\mathrm{c}}$,有 $F_{\mathrm{p}}>F_{\mathrm{L}}$, 磁通线稳定 (7-12a)

$J>J_{\mathrm{c}}$, $F_{\mathrm{p}}<F_{\mathrm{L}}$, 磁通线运动 (7-12b)

$J=J_{\mathrm{c}}$, $F_{\mathrm{p}}=F_{\mathrm{L}}$, 磁通线处于稳定的临界态 (7-12c)

可见临界电流密度 J_{c} 就是磁感应强度 B 和温度 T 一定的情况下 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{P}}=\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}$ 时的电流密度.显然 J_{c} 的大小直接反映材料钉扎作用的强弱. 根据磁通线上述"扩散"的四个微观过程可知,临界态磁通线分布是稳定的不均匀分布. 在靠近外磁场的表面处,磁通线密度大,越往内则密度越低. 当恒定外磁场 H 不太大时,经过一段宏观距离 Δ 后,磁通线密度便减少为零了. Δ 是磁通线在某一临界态透入超导体的深度,是一宏观长度,称为宏观穿透深度. 注意不要与微观量 λ 混淆. 由于钉扎中心在各处与驱动力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{L}}$ 相抗衡,使磁通线的不均匀分布得以稳定.

2. 简化的临界态模型——毕恩模型

临界态条件(7-11)说明,临界态为超导体内电流密度处处都等于该点临界电流密度 J_{c} 的状态. $\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}$ 由 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{P}}$ 决定. 由于决定钉扎力的因素很复杂,由(7-11)直接求解临界状态很难实现. 一般讲钉扎力与温度关系密切,$\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}$ 可以看作温度 T 与磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的函数; 在固定温度下,$\boldsymbol{J}_{\mathrm{c}}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 的关系也很复杂. 毕恩简单地令

$$J_c = \text{常数} \tag{7-13a}$$

此称为毕恩模型.

利用毕恩模型我们来考察无限大超导平板的临界态.

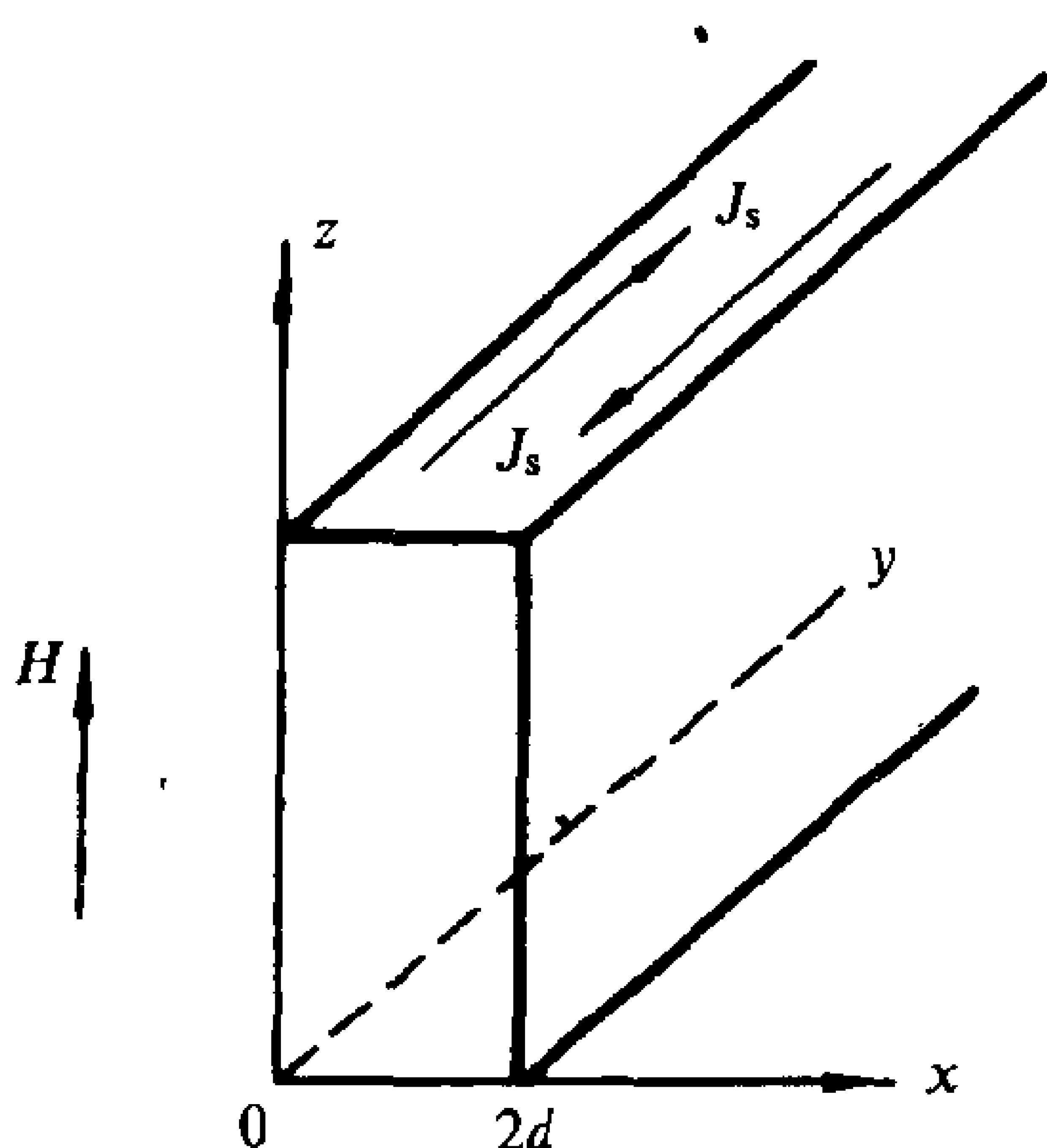


图 7-7　超导平板

如图 7-7，超导平板厚度沿 x 方向等于 $2d$,yz 方向无限. 外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行样品表面沿 z 方向. 板中磁感应强度根据对称性:

$$\boldsymbol{B} = B(x)\hat{\boldsymbol{k}}$$

由 (7-13a) 可得

$$J_c = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\mathrm{d}B(x)}{\mathrm{d}x}\right)_c \tag{7-13b}$$

$$B(x) = -\mu_0 J_c x + C$$

边界条件: $x=0$ 时, $B(0)=\mu_0 H$; 定出 $C=\mu_0 H$ 于是有

$$\begin{cases} B(x) = \mu_0 H - \mu_0 J_c x & (0<x<d) & (7\text{-}14\text{a}) \\ B(x) = \mu_0 H + \mu_0 J_c(2d-x) & (d<x<2d) & (7\text{-}14\text{b}) \end{cases}$$

B 与 x 关系是两条关于 $x=d$ 对称的直线, 如图 7-8 所示. 由 (7-11)式 、(7-13b)式可知, 钉扎力越大, J_c 越大, 则由(7-14)描写的 $B(x)$ 直线的斜率也越大. 因为毕恩模型确定 J_c 不变, 所以 J_c 与 x 关系是平行于 x 轴的直线.

$$x<d: \quad \frac{\mathrm{d}B(x)}{\mathrm{d}x}<0\text{，有 } J_c>0$$

$$x>d: \quad \frac{\mathrm{d}B(x)}{\mathrm{d}x}>0\text{，有 } J_c<0$$

图 7-8 描画了外磁场逐步加大(图 a—e), 又减小 (图 f)的过程.

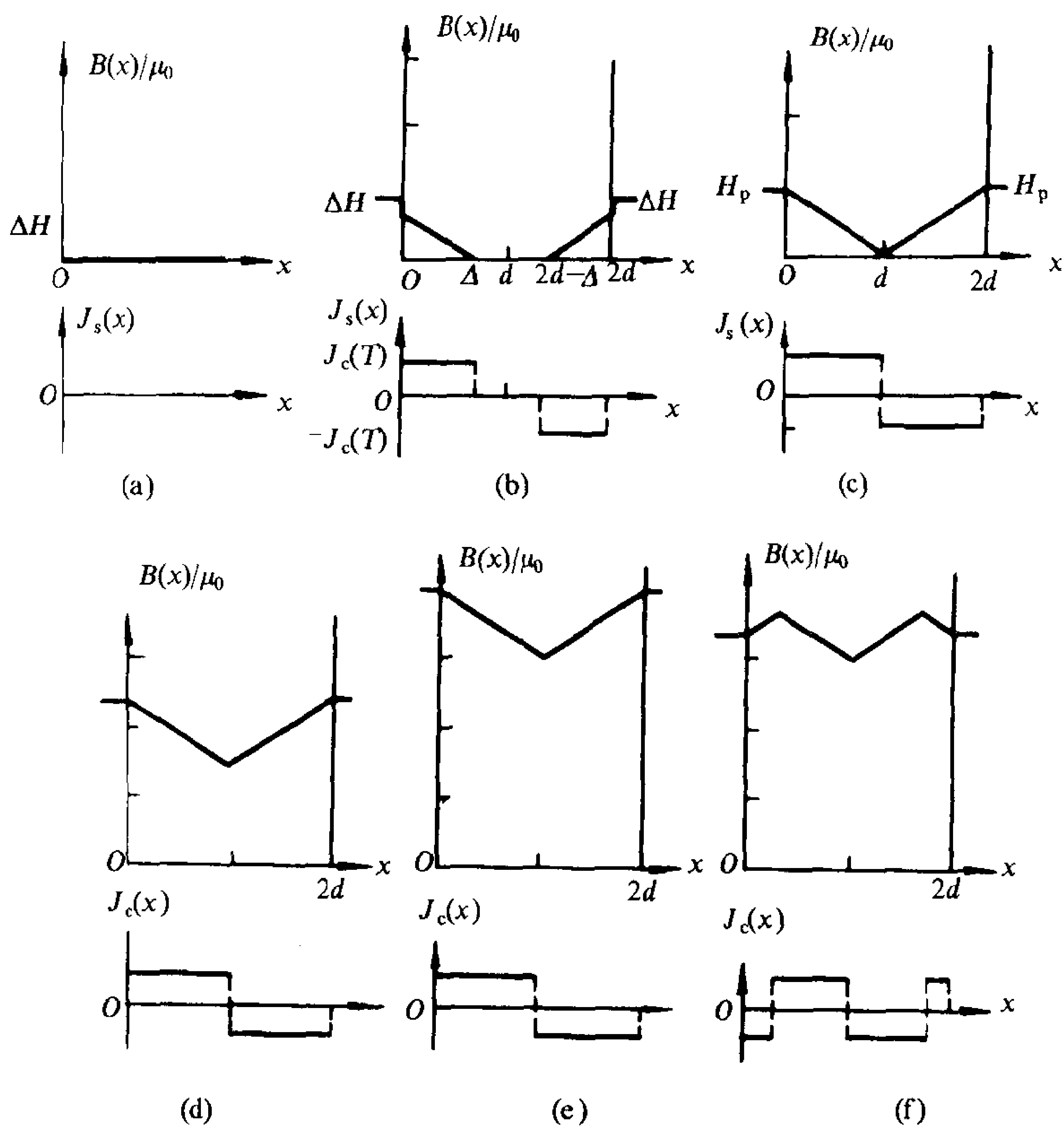


图 7-8 毕恩模型下 $B(x)$、$J(x)$ 随外磁场的变化

图(a)：$H < H_{c_1}$，样品处于迈斯纳态，显示完全抗磁性，$B=0$. 表面伦敦穿透层 $\lambda \ll d$，是个微观尺度，在图中没有画出.

图(b)：$H \geqslant H_{c_1}$，磁通线进入样品表面附近，宏观透入深度 $\Delta < d$，中心地段 $B=0, J_c=0$. 由于表面伦敦层存在屏蔽电流，磁场在薄层内指数锐减，造成表面层内外磁场差 ΔH. 当磁场

刚刚超过 H_{c_1} 时，ΔH 最大 $\Delta H_{max} \approx H_{c_1}$，随着 H 再增大 ΔH减小，当 $H = H_{c_2}$ 时，$\Delta H = 0$. 图(a)，(b)表示出 ΔH，由于 H_{c_1} 较小，约 10^{-2} T，后面图中忽略不再画出.

图(c)：外磁场逐渐增大，$B(x)$、$J(x)$ 逐渐深入样品内部，$H = H_P$ 时，磁场刚好穿透样品，称为完全穿透磁场.

图(d)、(e)：磁场穿透样品后，进一步加大，此时曲线整体平移.

图(f)：磁场减小时出现的情况. 表面层附近的磁通线首先退出，因此对内部磁通线的排斥力减小，磁通线开始向体外运动，造成$B(x)$ 向表面方向倾斜. 内部的磁通线基本没受影响仍钉扎在原处，所以形成图中所示分布. J_c 正比于 $B(x)$ 的负梯度，因此变号.

利用毕恩模型，磁场固定在某一 H 值，描画出一组 $B(x)$、$J_c(x)$ 曲线，它们对应一个临界态. 将磁场增加 δH，新磁通线在表面层形成. 由于驱动力 F_L 随磁场加大，临界条件(7－10)被破坏，磁通线会向超导体内部运动. 经过前面描述的动态过程，超导体达到一个新的临界态. 因此从(a)→(b)→(c)→…(f)，每两个图示临界态之间都可以看成经历了无限多各不相同的临界态.

3. 临界态无阻载流过程，磁通流动与磁通流阻

前面讨论的都是有外磁场、无传输电流的情况. 这里我们再讨论仅存在传输电流而 $H = 0$ 的情况.

如图 7-9，电流 I 沿 y 方向输入，根据右手螺旋法则，在板的左侧表面产生自场 H_I 沿 z 正方向，在板的右侧表面产生自场 $-H_I$，沿 z 的负方向，自场大小：

$$H_I = \frac{I}{2\mu_0}$$

当电流很小时，仅分布在伦敦穿透层，超导体处于迈斯纳态. 当 $H_I > H_{c_1}$ 后，体内将有磁通线出现，进入深度为 $\Delta < d$. 电流较小，分布在两侧表面层 Δ 附近(图 7-10). 这个区域处于临界态，根

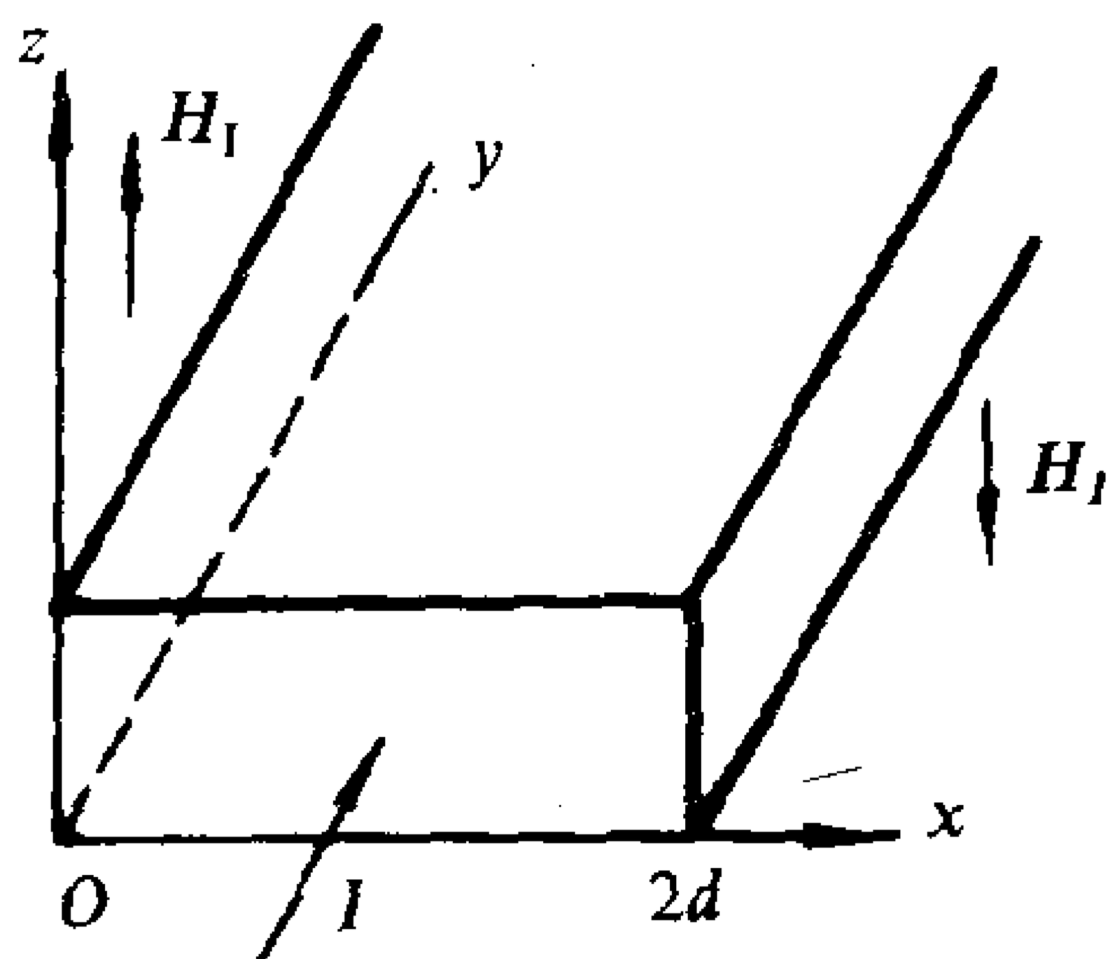


图7-9 非理想第二类超导体零场载流

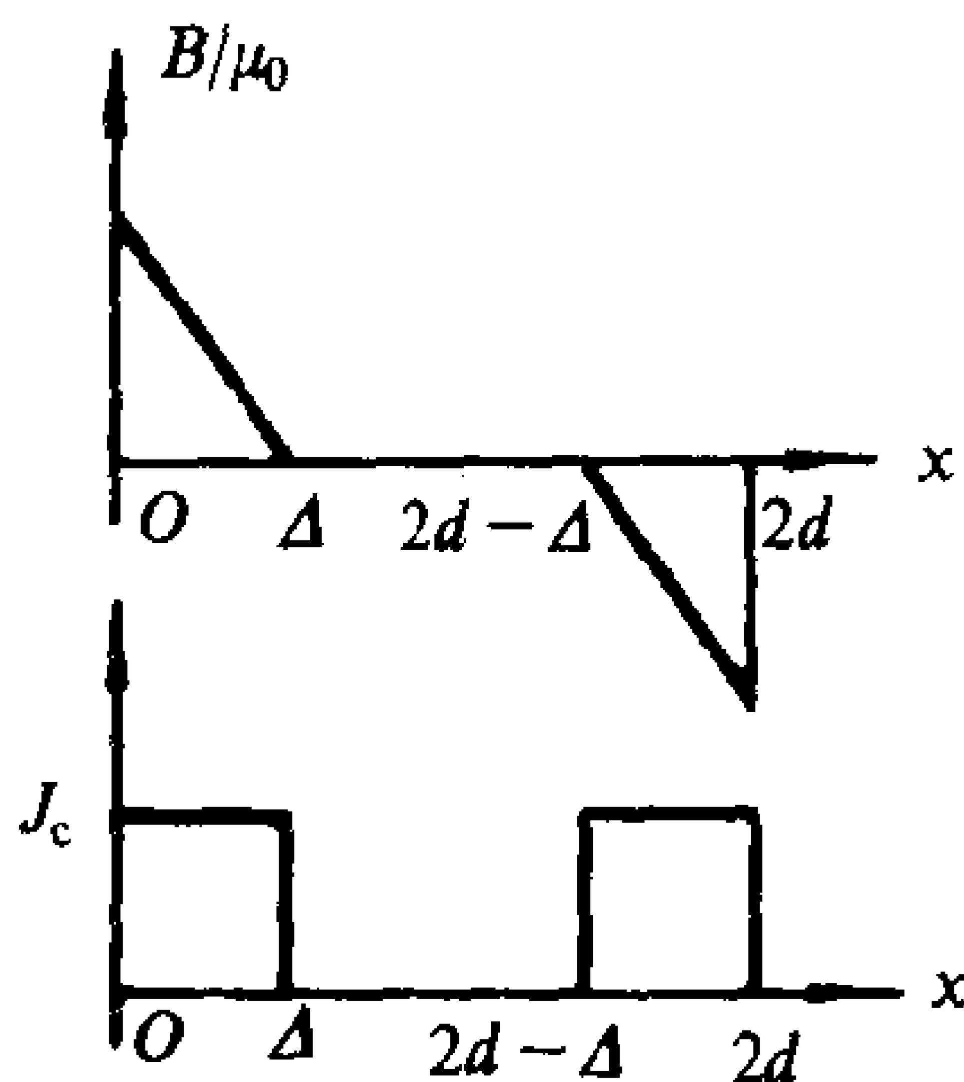


图7-10 毕恩模型 $I<I_c$ 情况

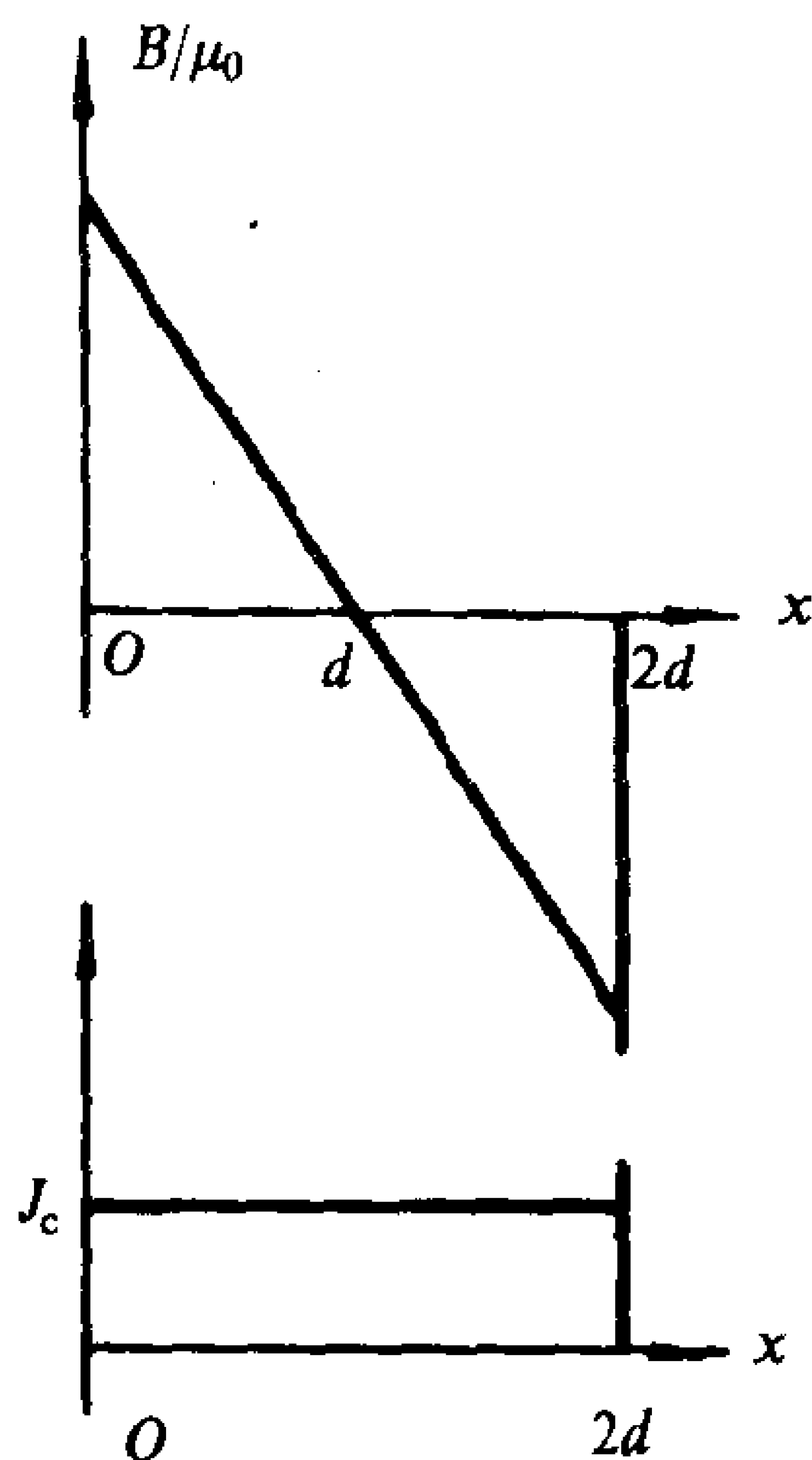


图7-11 毕恩模型 $I=I_c$ 情况

据毕恩模型,无阻电流密度等于常数 J_c,相应无阻电流:(z 方向取单位长度)

$$I=J_c\cdot\ 2\Delta\cdot\ 1<I_c$$

$B(x)$ 分布仍由(7—14a.b)式描述,由于 J_c 在两侧同向,$B(x)-x$ 是关于 $x=d$ 反对称的直线.在超导体内距表面大于 Δ 的地方 $B=0$, $J=0$,仍处于迈斯纳态. 随着电流加大,F_L 与 F_P 的平衡被打破,新临界态建立,处于临界态的区域逐渐向内部扩展,直到样品各处电流密度都达到 J_c(图 7-11),相应电流 $I=J_c\cdot 2d=I_c$.

将体感应电流密度改为传导电流密度,由(7-11)可知,如果传输电流再增大,磁通线与电流之间的平均洛伦兹力就要大于平均钉扎力,如图 7-12,小电流时被

钉扎的磁通格子就难以固定．携带正常芯的磁通格子就要在样品中运动，这称为磁通流动．此时 $I>I_c$，由于磁场不均匀，涡旋线会由密的地方向稀的方向流动，磁通流动现象已被中子衍射实验证实．

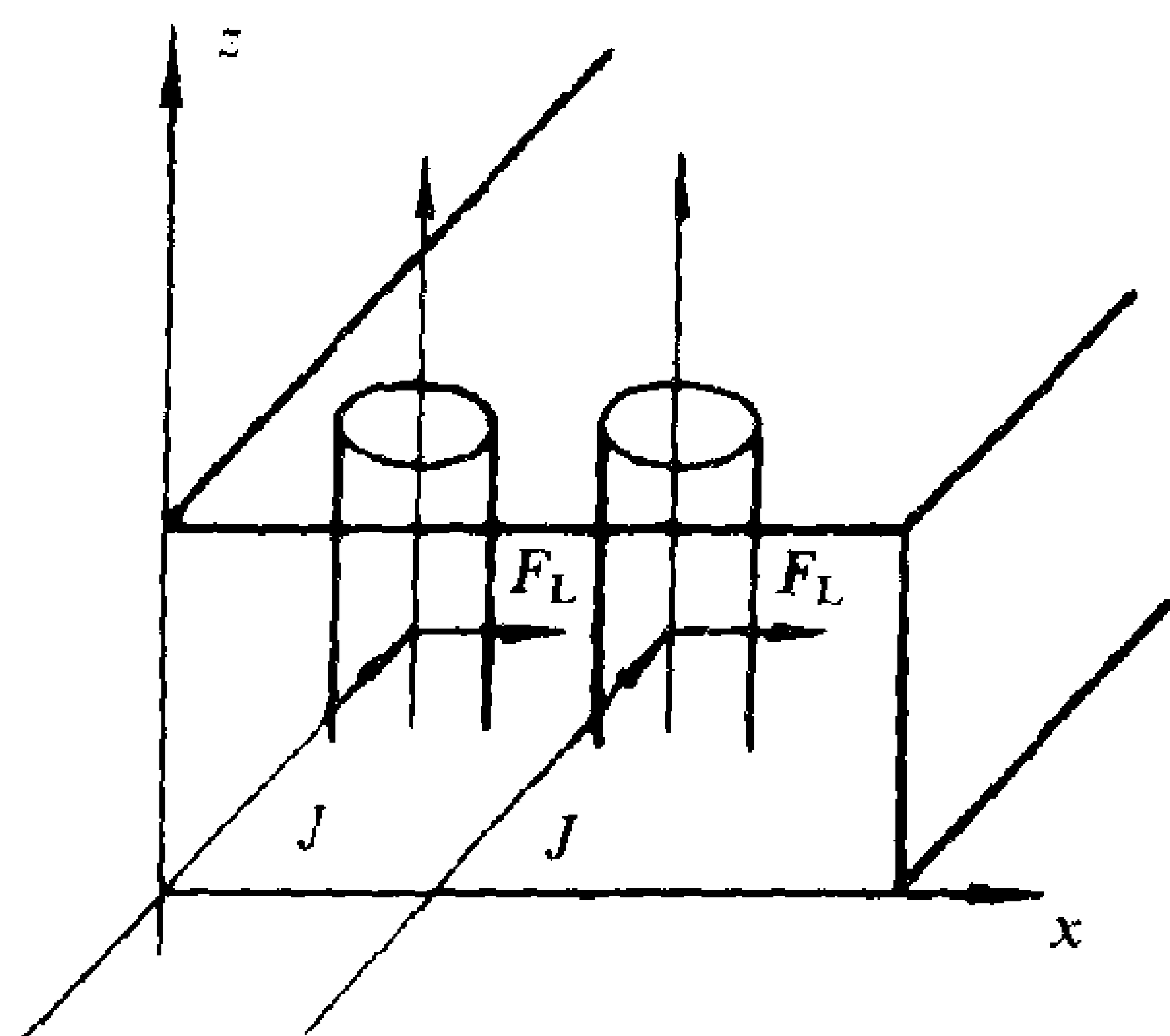


图 7－12　$I>I_c$ 磁通流动时驱动力 F_L

根据 $-\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}=\nabla\times\boldsymbol{E}$，磁通流动将引起涡旋电场产生．我们可以把涡旋线看作不动，而超导体局部以相反方向切割磁力线，由右手定则可以确定感生电场的方向与传输电流相同，$\boldsymbol{J}_n=\sigma\boldsymbol{E}$，此时涡旋芯部正常电子将参于导电，这样沿着电流方向将产生电压降，这意味着电能的消耗，即电阻产生．这种电阻叫流阻．所以临界电流 I_c 是最大的无阻电流．由毕恩模型知，恰使磁通流动的临界电流密度满足：

$$J_c=\frac{F_p}{\phi_0}$$

这就是为什么缺陷多、完整性差的材料，承受的无阻电流越大的缘故．

既有传输电流又有外磁场的情况这里不再讨论．总电流为感应电流与传输电流之和，磁场是电流自场与外磁场之和．毕恩模型的优点是简单，数学处理容易，但比较粗糙．后来对不同情况又提出另外一些模型：例如，$J_c=(B+B_0)^{-1}$ (1963)，$J_c=-B^{-1}$ (1963)，$J_c=B^{1/2}$ (1964)，$J_c=B^{-q}$ $(0<q<1)$ (1967)，$J_c=(H_{c_2}-B)$ (1967)，$J_c=B^{1/2}(H_{c_2}-B)$ (1968)，$J_c=B^{-1}H_{c_2}$ (1969) 等．

§7-5 磁通跳跃与磁通蠕变

对于非理想第二类超导体,由于材料内部电、磁、热或机械扰动,有时会发生磁通线突然发生急剧变化,大量涌出或大量进入的现象,同时伴随无规热能的释放,这种现象在极短促的时间内发生(~ 1ms),叫做磁通跳跃.

在充分退火的理想第二类超导体内,混合态不能载流,即 $J_c=0$. 因为不存在钉扎作用,只要传输电流不为零,洛伦兹力就会引起涡旋线运动,由于导体内存在粘滞阻力而形成流阻. 能量的消耗引起温升将导致超导电性的破坏. 在非理想第二类超导体内,当 $I<I_c$ 时,大量缺陷的钉扎作用阻止了磁通格子的运动,即使是未被钉扎的磁通线,由于其它已被钉扎的磁通线的制约作用,运动也受到限制,只有受到较大的驱动力才会运动. 例如当电流超过"去钉扎"临界值 I_c 时,作用于磁通格子的平均洛伦兹力超过了平均钉扎力,涡旋阵列才发生整体漂移.

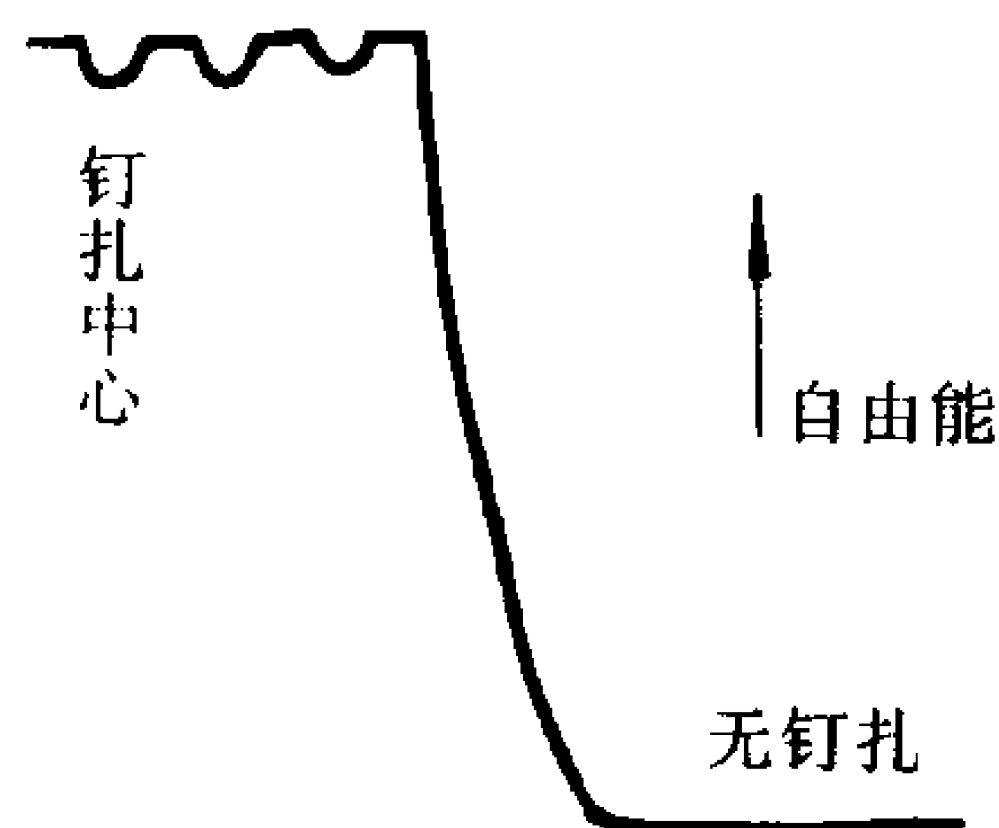


图 7-13 钉扎中心的势能低谷

在§7-3 我们讲过,钉扎中心是势能低谷.磁通线被钉扎比脱离钉扎自由能要低.但根据§6-2,磁通线进入产生负表面能,导致超导体整体自由能的降低,而钉扎作用却阻碍涡旋线的自由进入,这将迫使超导体处于自由能较高的状态.因此,局域看来,钉扎中心为下落的势阱,而总体上,它们都处于势能的高台之上(图 7-13).

这样，当由于某种原因钉扎作用减弱时，就会有大量涡线涌入，而造成超导体自由能大幅度下降，多余的能量以热的形式放出．并且磁通流动总会引起能量的损耗．所以发生磁通跳跃的地方，必然伴随发热现象．如果 $T+\Delta T$ 大于 T_c，那么会出现局部失超，此时电流将流经正常区，不断产生焦耳热，温度进一步升高．F_L 与温度无关，F_p 却随温升而下降，正常区进一步扩大……一系列反馈过程发生，致使整个超导体变为正常态．上述退化过程往往在转瞬间完成．

非理想第二类超导体还会发生缓慢的退化现象．在一定温度下，即使 $F_L < F_p$（即 $J < J_c$），磁通线也可以通过无规热激活过程发生缓慢的运动．个别的磁通线或磁通线束以一定几率从一个钉扎中心解脱，迁移到另一个钉扎中心，这种由于热涨落引起的磁通线的迁移称为磁通蠕变．

磁通蠕变显然向着磁感应强度分布均匀化的方向发生，所以磁通蠕变可以说是磁通线的"扩散"．在扩散中，伴随焦耳热的释放，局域温升会导致 F_p 下降，这将促使更多的磁通线脱钉扎，如此进行下去，磁通蠕变的积累在一定条件下将发展为磁通跳跃．

由 $F_L \propto JB$ 可以推知，若要求 F_L 保持不变（磁通迁移不再增加），B 值越低则 J 值越大，电流密度大则释放的焦耳热也越大．另外，在低温区，超导体的热导率下降，热容量变小，散热条件的恶化又造成热量容易积蓄，由此可知，在低温低场区更容易发生磁通跳跃．

大量磁通线束的流动或磁通跳跃频率的增加，将导致磁通雪崩发生，超导体局部骤然温升的扩展最终导致整个超导系统出现热失控状态．磁通蠕变和磁通跳跃是造成超导体性质变坏的主要原因，这就是超导体的不稳定问题．在实际中需要采取各种具体措施加以克服，这里不再详细讨论．

第八章 超导电子隧道效应

隧道效应是主要的量子现象之一，如图 8-1 所示，当电子能量小于势垒高度 V_0 时，由于电子的波动性，电子仍有不为零的几率穿越势垒．

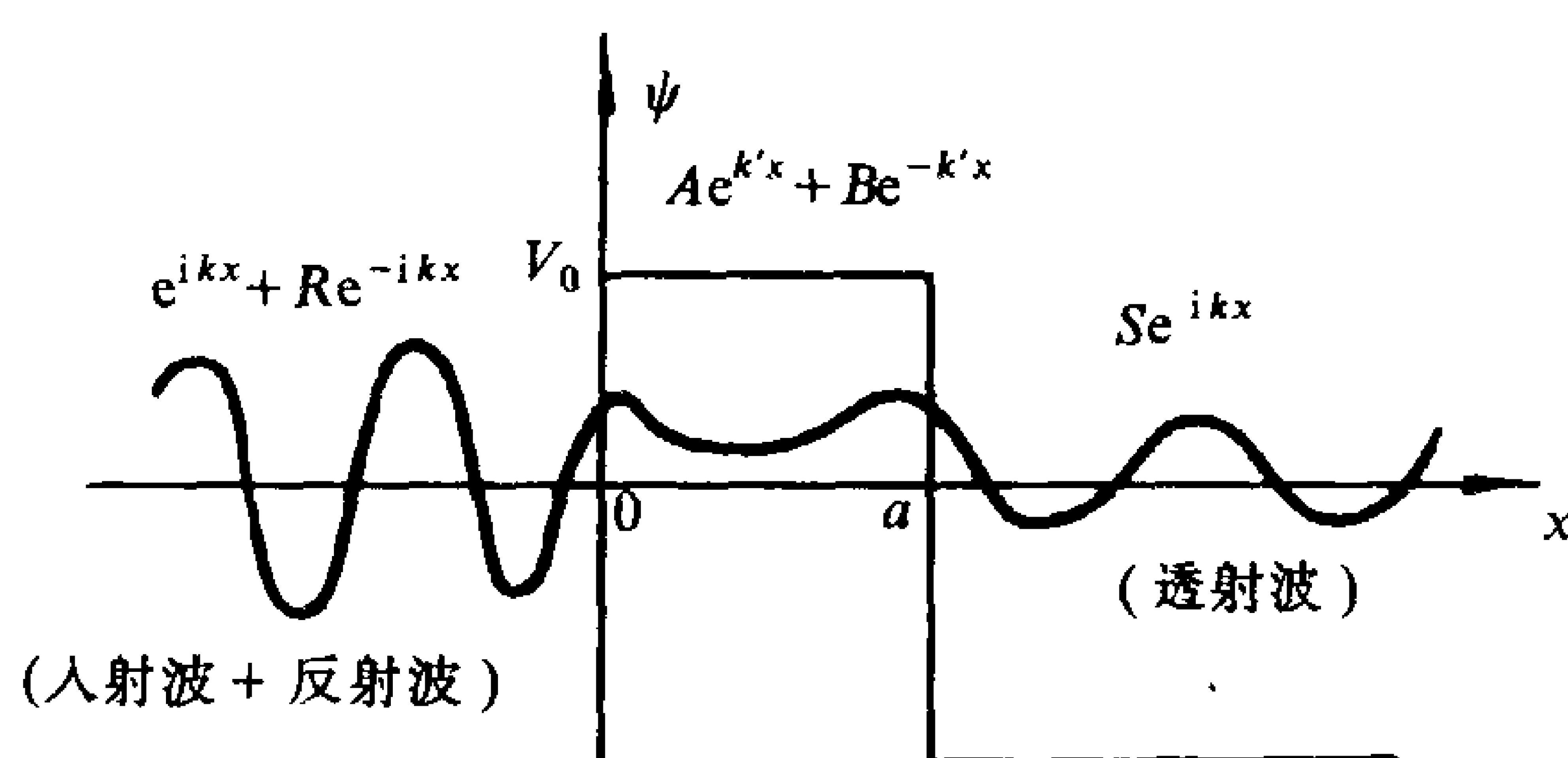
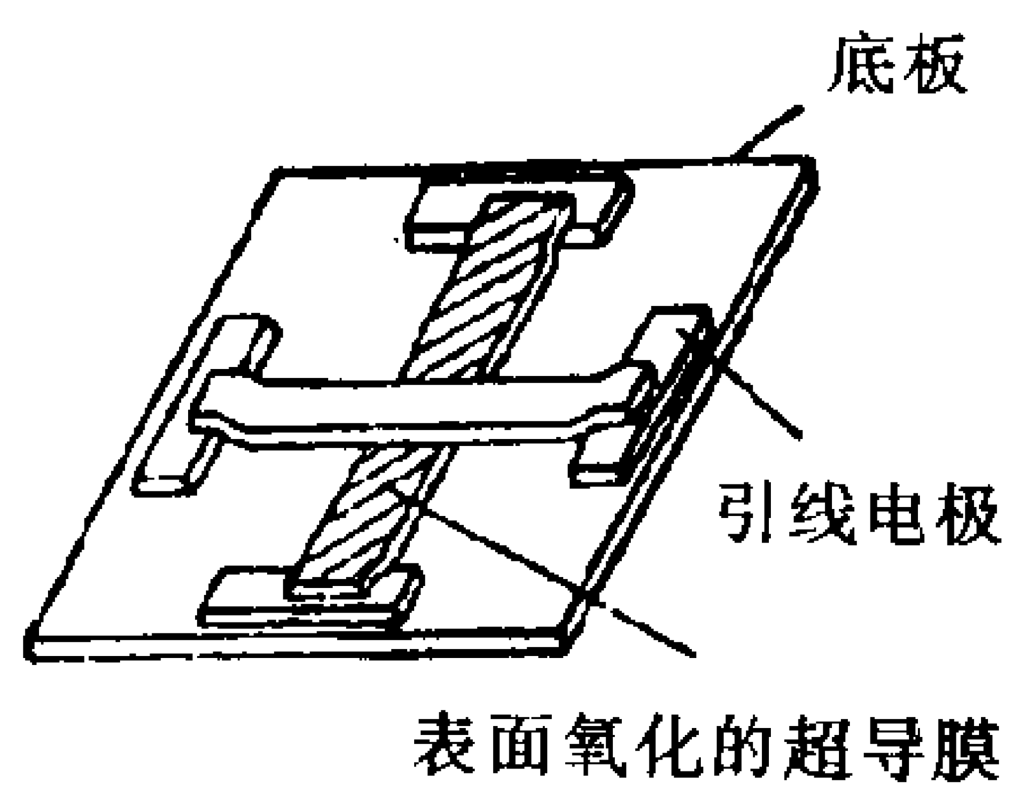


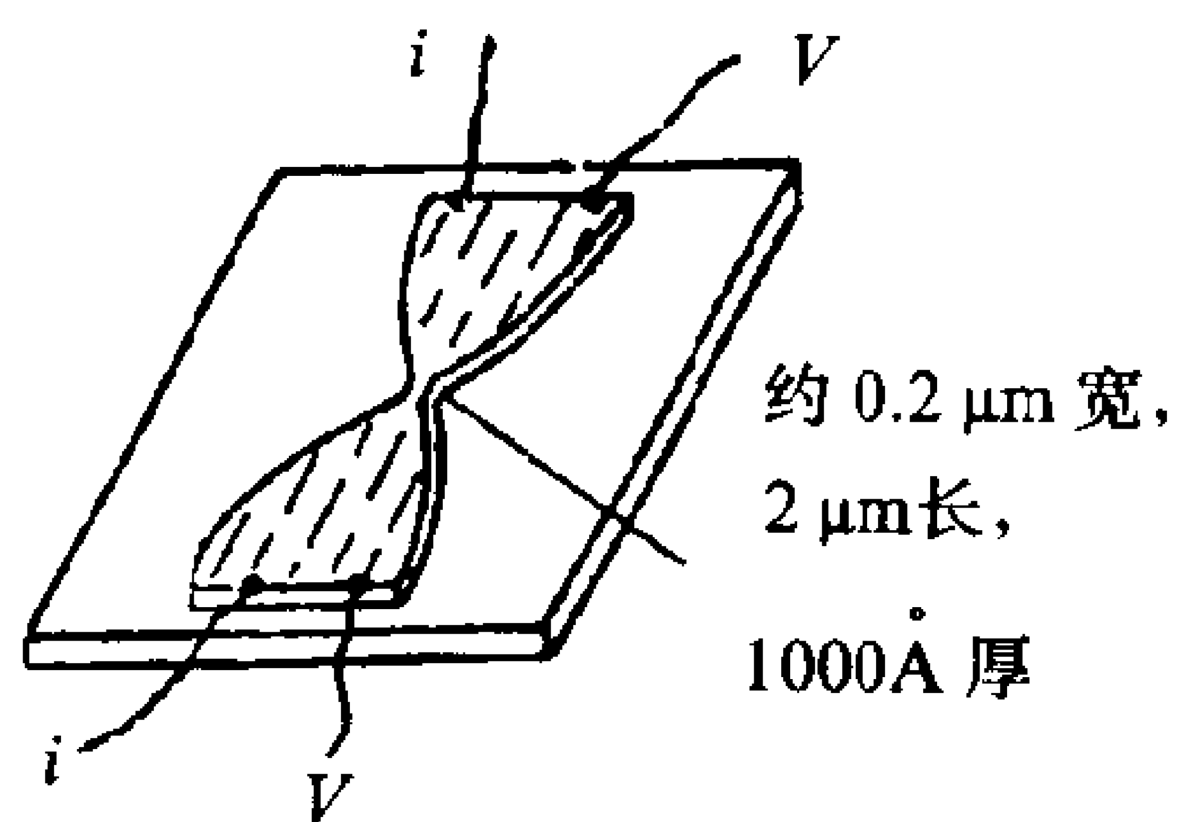
图 8-1 粒子的势垒贯穿(隧道效应)

超导电子隧道效应这里是指单电子(即准粒子)或超导电子对隧穿很薄的绝缘层势垒，从隧道结一侧到达另一侧．隧道结一般具有正常态金属-绝缘层-超导体结构(英文缩写符号为 NIS)或超导体-绝缘层-超导体结构(SIS)．单电子隧穿可以发生在 NIS 结，也可以发生在 SIS 结．隧道结的绝缘层厚度一般 30Å 左右．对于 SIS 结，当两个超导体间的绝缘夹层足够薄时(小于 10Å)，结两侧的超导波函数会透过势垒发生重叠，结果使弱的超导电流可以流通其间，这就是约瑟夫森效应．由于这种隧道结能而且只能让较小的超导电流通过，结两侧超导体具有某种弱耦合，所以称为弱连接超导体，与之有关的超导现象定义为“弱超导电性”．

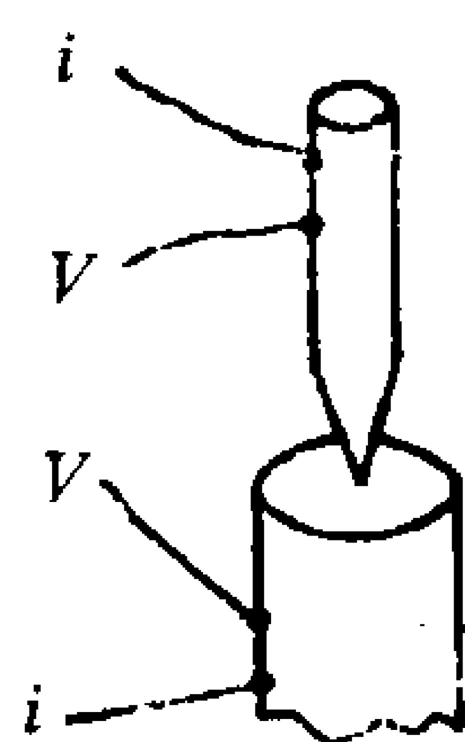
图 8-2 列举出几种典型的弱连接超导体．



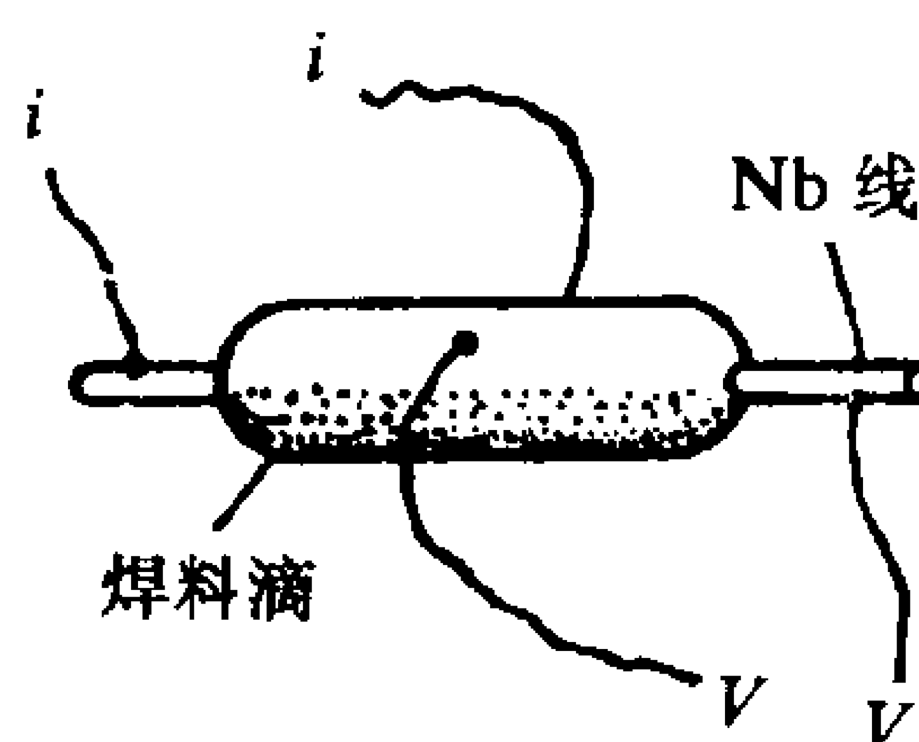
(a)约瑟夫森隧道结



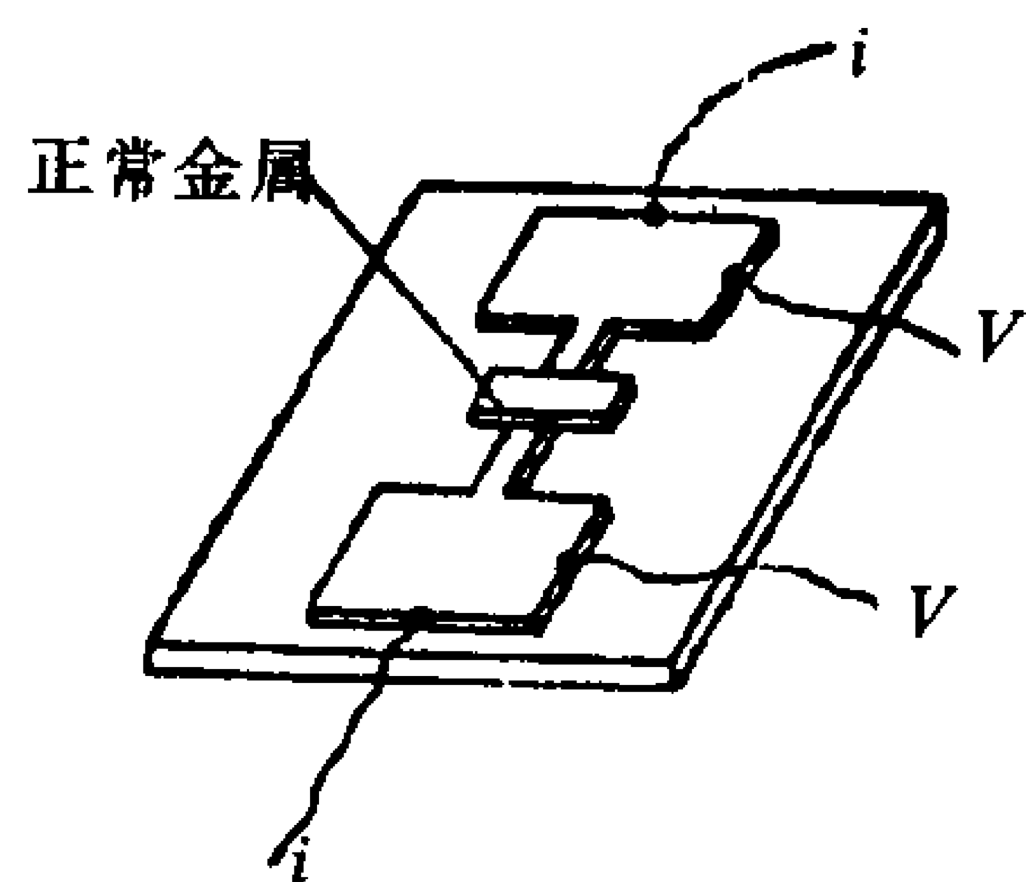
(b)超导桥(Dayem 桥)



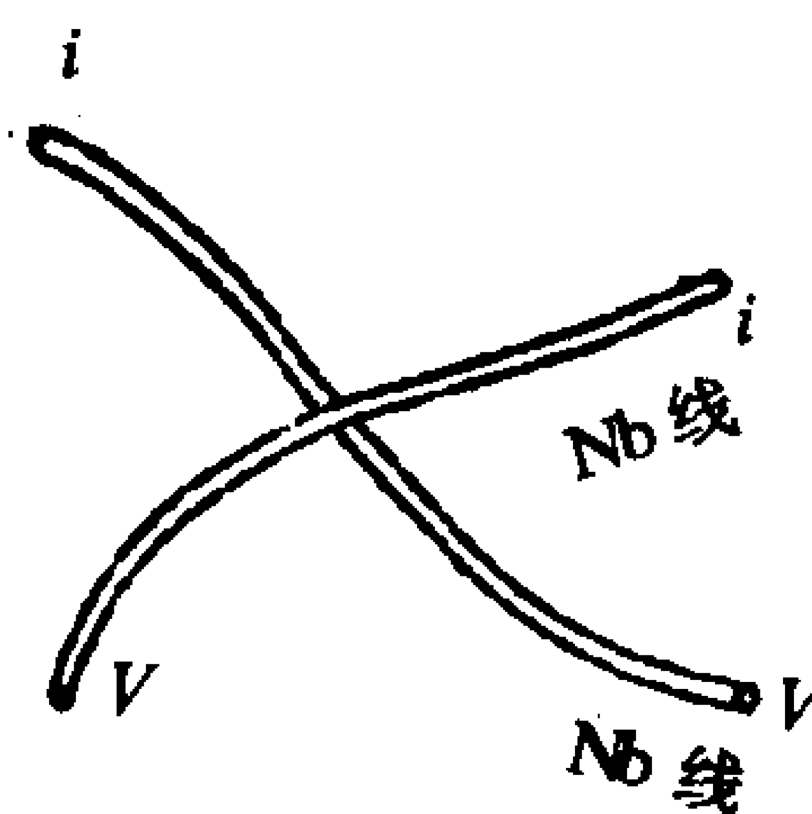
(c)点接触结



(d)焊滴结



(e)邻近效应(Notarys)桥



(f) 交叉线结

图 8-2 弱连接超导体

(a)约瑟夫森隧道结:它是在一层超导膜 s_1 上用热氧化等方法形成一层氧化物绝缘层,厚度约 10 ~ 20Å,然后再交叉淀积一层超导膜 s_2,形成"三明治"结构.

(b)超导桥:在超导膜中部用光刻方法造成狭窄(1μm)颈缩区,形成"桥"的形状,收缩区域称为"桥区",两侧的超导薄膜称为"岸区".

(c)点接触结:由一根超导棒,一端磨尖,压到另一超导体平台上,形成点接触连接.调节触点压力可以改变弱连接的强度.

(d)焊滴结:是在一根表面氧化的超导线上面滴上另一超导焊滴形成.

(e)邻近效应桥:是在超导桥区的上面(或下面),加上削弱超导电性的正常金属横条构成.

(f)交叉线结:是在两根超导线间垫一层正常金属膜形成.

为了更好地理解隧道理论,下面我们用 BCS 理论的结果先讨论超导电子的态密度.

§8-1 BCS 超导电子的态密度

在第五章中,我们详细推证了 $T=0$K BCS 理论.超导基态由自旋及动量都相反的电子对组成.电子对占有几率与空着的几率分别为

$$v_k^2=\frac{1}{2}\left(1-\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right) \tag{5-28a}$$

$$u_k^2=\frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon_k}{E_k}\right) \tag{5-28b}$$

这里 $\varepsilon_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E_F$ 是相对于费米能级所量度的准粒子激发动能,E_k 为准粒子能量:

$$E_k=\sqrt{\varepsilon_k^2+\Delta^2} \tag{5-44}$$

准粒子填充几率

$$f_k = \frac{1}{e^{E_k/kT+1}} \quad (5-46)$$

在弱耦合极限 $N(0)V \ll 1$ 条件下，能隙参量为

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (5-32)$$

拆散一个电子对所需最小能量为 2Δ，由于准粒子是独立的，折合到激发一个准粒子能量为 Δ. 在 BCS 近似中，电－声子作用 V 采用常数近似，因而能隙 Δ 与能量 E 或状态 k 无关.

将(5－32)式与(5－44)式代入(5－28a)得到占据态几率，图 8-3 描绘了 v_k^2 作为 k 的函数变化的情况，正如在 § 5-3 中已描述过的，在状态 $\boldsymbol{k}$ 的一个准粒子激发定义为

$\boldsymbol{k}\uparrow$ 被占据； $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 空着

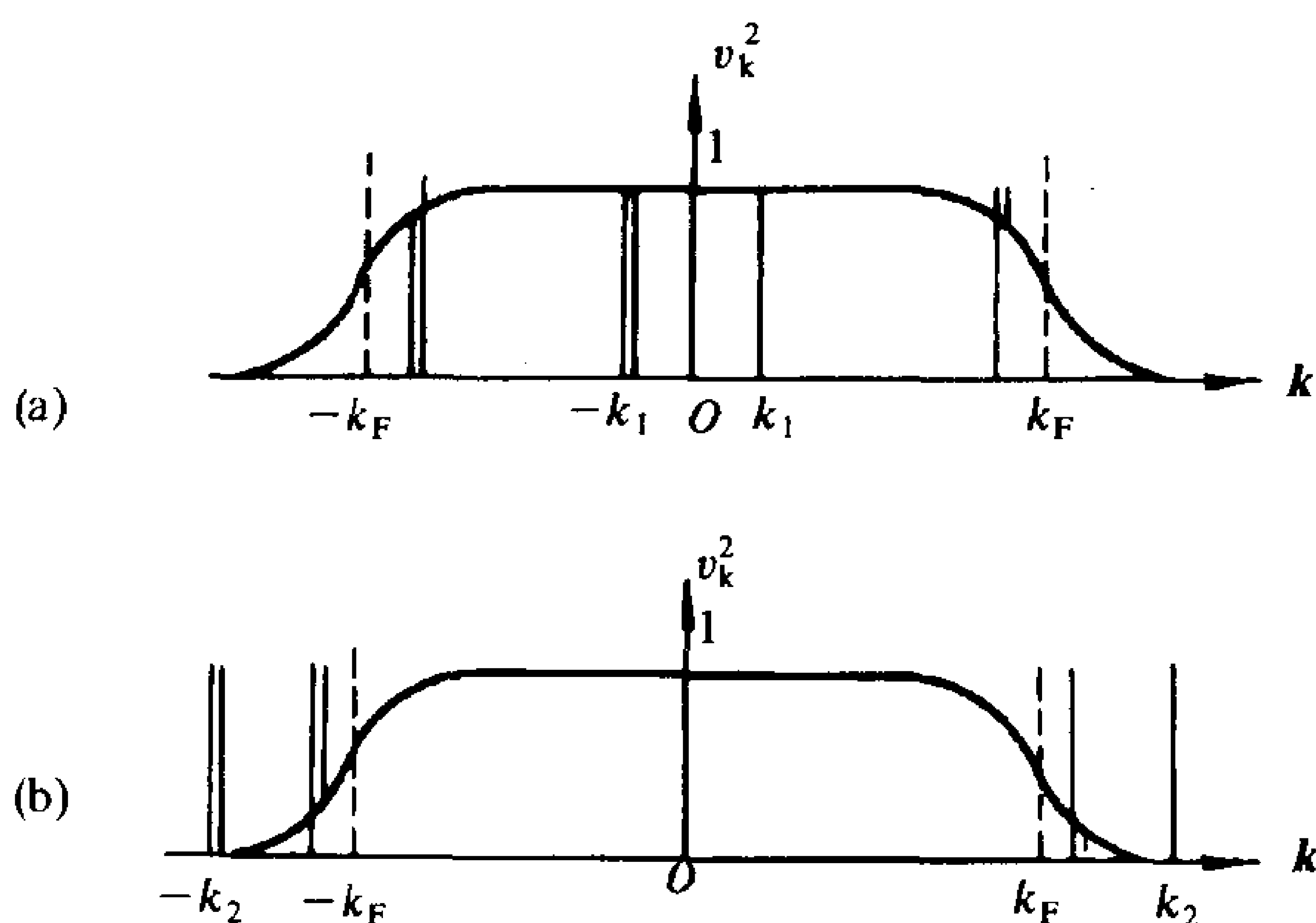


图 8-3 准粒子激发对应的占据几率 v_k^2

假如我们考虑的 $\boldsymbol{k}$ 态落在 $|\boldsymbol{k}| \ll k_F$ 范围内，例如，$\boldsymbol{k}_1$(图 8-3(a))，原基态占有几率本来就是 1，故若从 $\boldsymbol{k}_1$ 态电子的占有来

表示这种准粒子激发,并未显示出与超导基态的差别. 而在准粒子激发后,即 $-\boldsymbol{k}_1\downarrow$ 成为空位时,就相当于在原填满的背景上挖掉一个状态,这显示了一个空的状态即空穴的出现. 故当 $k_1 \ll k_F$ 时,我们称激发的 k_1 态准粒子为准空穴.

同理,若 $|\boldsymbol{k}| \gg k_F$,例如 k_2(图 8-3b),原基态占有几率为零,$-\boldsymbol{k}_2$ 的空缺不能使原基态产生变化,准粒子激发却使占据 $\boldsymbol{k}_2\uparrow$ 态的电子在原空白背景下显示出来,故当 $k_2 \gg k_F$ 时,称 k_2 处激发的准粒子为准电子.

在 $k = k_F$ 附近,超导基态的填充几率并不像正常态金属那样陡直突变,具有清晰的费米面边界,它是从 1—0 过渡形成边缘模糊的一个薄层(如第五章中图 5-10 所画). 在此范围内状态是部分占据部分空着的,换句话说是准电子和准空穴的混合态,$k < k_F$ 时空穴成份大,$k > k_F$ 时电子成份大.

根据(5-44)式,图 8-4(a) 给出了准粒子能量 E_k 随 k 的变化情况,E_k 从 E_F 计起,最小激发能为 Δ,所以 Δ 是准粒子激发谱中最低激发态与超导基态之间的能隙.

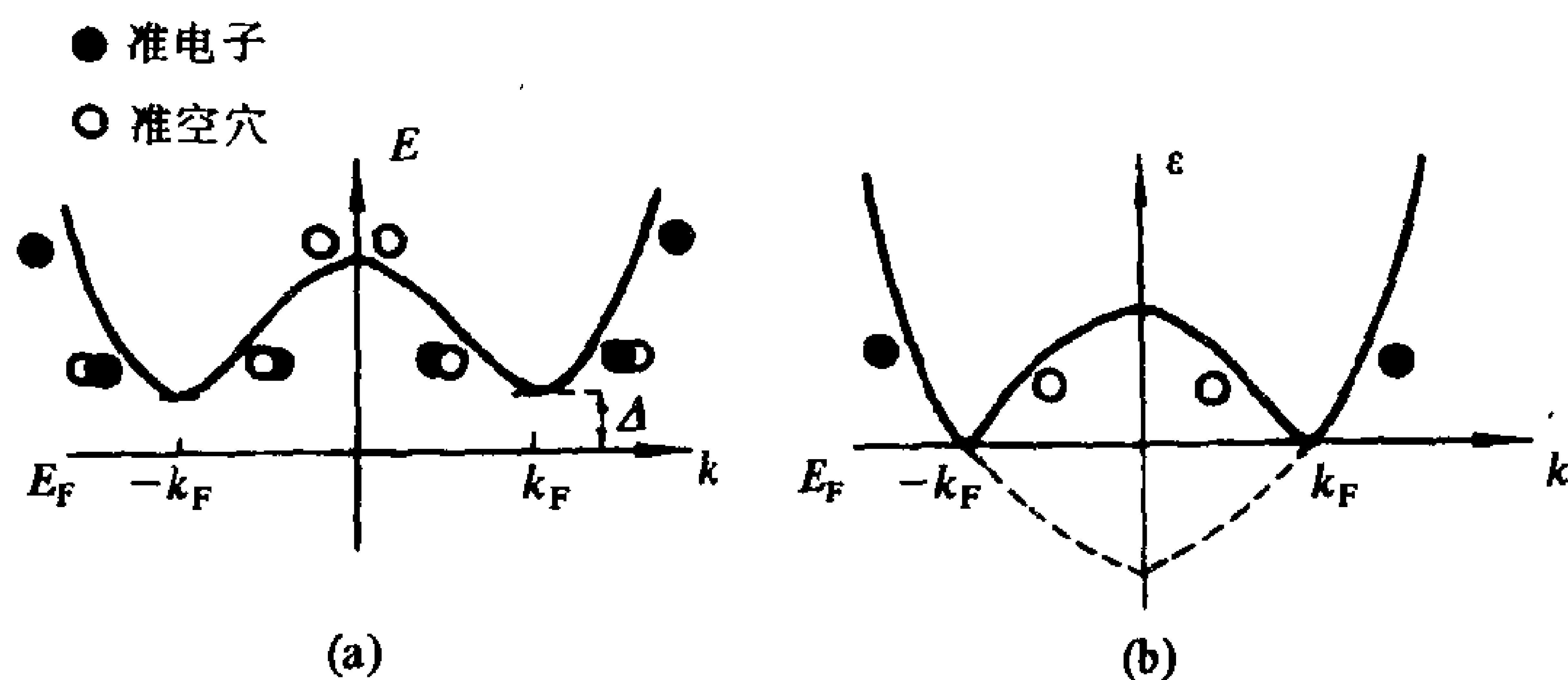


图 8-4 超导金属(a)与正常金属(b)的 $E(k)$ 与 $\varepsilon(k)$ 曲线

与正常金属 $\varepsilon-k$ 图比较，如图 8-4(b)，超导态能级与正常态能级一一对应(图中抛物线上低于费密能 E_F 的部分被翻到费密能级之上)．因此，我们假设，当金属从正常态变为超导态时，将仅仅改变态密度，而不改变相应能量间隔中的状态数，即 dE中状态数等于 $d\varepsilon$ 中状态数，态密度由下式定义：

$$N_s(E)dE = N_n(\varepsilon)d\varepsilon \tag{8-1}$$

由上式计算超导激发态态密度：

$$N_s(E) = N_n(\varepsilon)\frac{d\varepsilon}{dE}$$

将(5-44)中 E_k 对 ε 求微商得

$$\frac{d\varepsilon}{dE} = \frac{E - \Delta\dfrac{d\Delta}{dE}}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}$$

由于参与超导的电子对仅限于费米能级附近几个毫电子伏特的能量间隔，在这能量区域内，$N_n(\varepsilon)$ 实际是一个常数，因此可以取近似：

$$N_s(E) \approx N_n(0)\frac{d\varepsilon}{dE} = N_n(0)\left[\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2(E)}} - \frac{\Delta(d\Delta/dE)}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\right]$$

在能隙与能量无关的 BCS 近似下，$N_s(E)$ 可简写为：

$$\begin{cases} N_s(E) = N(0)\dfrac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}, & |E| \geqslant \Delta \\ N_s(E) = 0, & |E| < \Delta \end{cases} \tag{8-2}$$

下面根据(8-2)式，描画准粒子能态密度 $N_s(E)$ 的函数曲线．

如图 8-5(a) 所示，在 $E_k = E_1 > \Delta$ 处存在一个准电子迁入过程，其波矢可以是 k_1 或是 k_2．因为 $N_s(E_1(k_1)) = N_s(E_1(k_2))$，所以总的准电子激发可写为 $N_s(E_1)(u_{k_1}^2 + u_{k_2}^2)$，又因为两态关于 k_F 对称，$\varepsilon_{k_1} = -\varepsilon_{k_2}$，根据(5-28a、b) $u_{k_2}^2 = v_{k_1}^2$，$u_{k_1}^2 + v_{k_1}^2 = 1$，

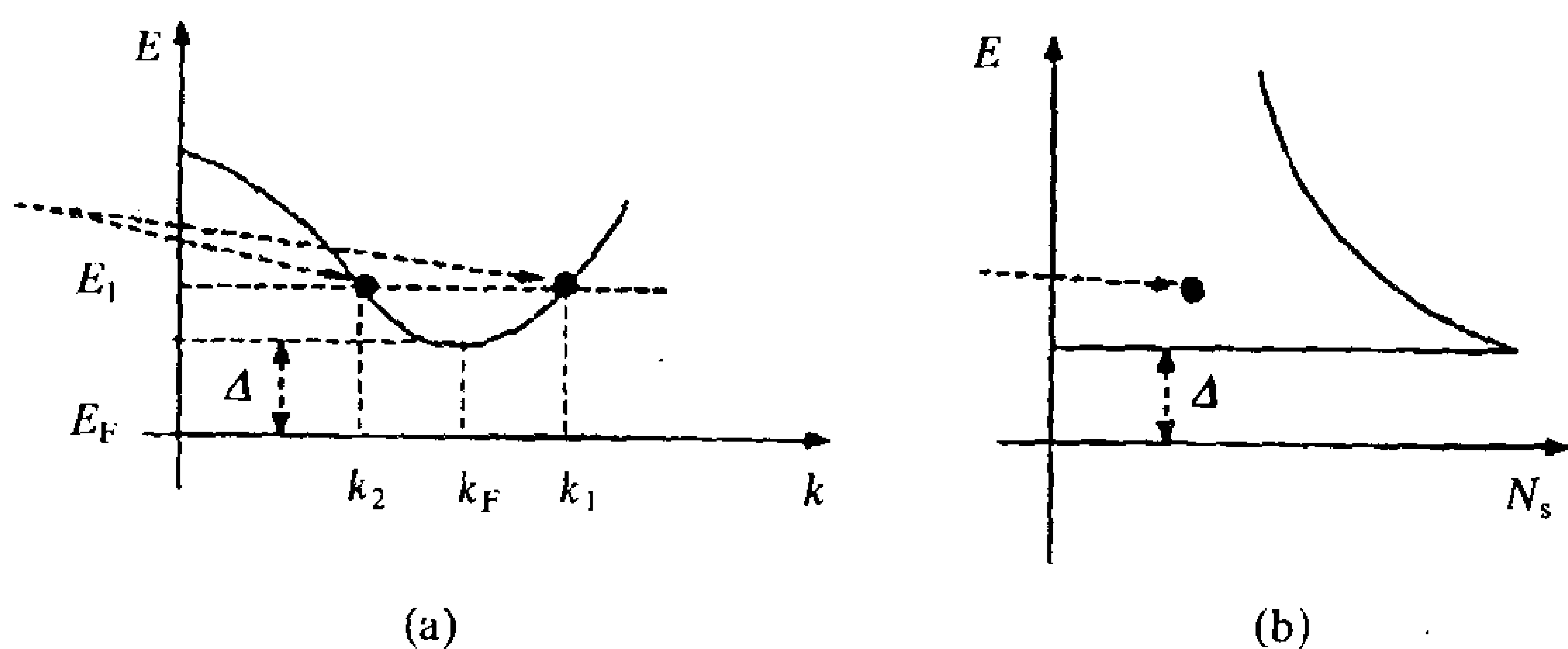


图 8-5 (a) 准电子迁入 (b) 准电子激发及 $N_s(E)$ 曲线

因此得出 $E_k = E_1$ 的准电子激发总能态密度等于 $N_s(E_1)$ 即 (8-2) 式中 $E = E_1$. 如此,描画出任意电子迁入过程对应的超导材料能态密度曲线 $N_s(E)$, 如图 8-5(b).

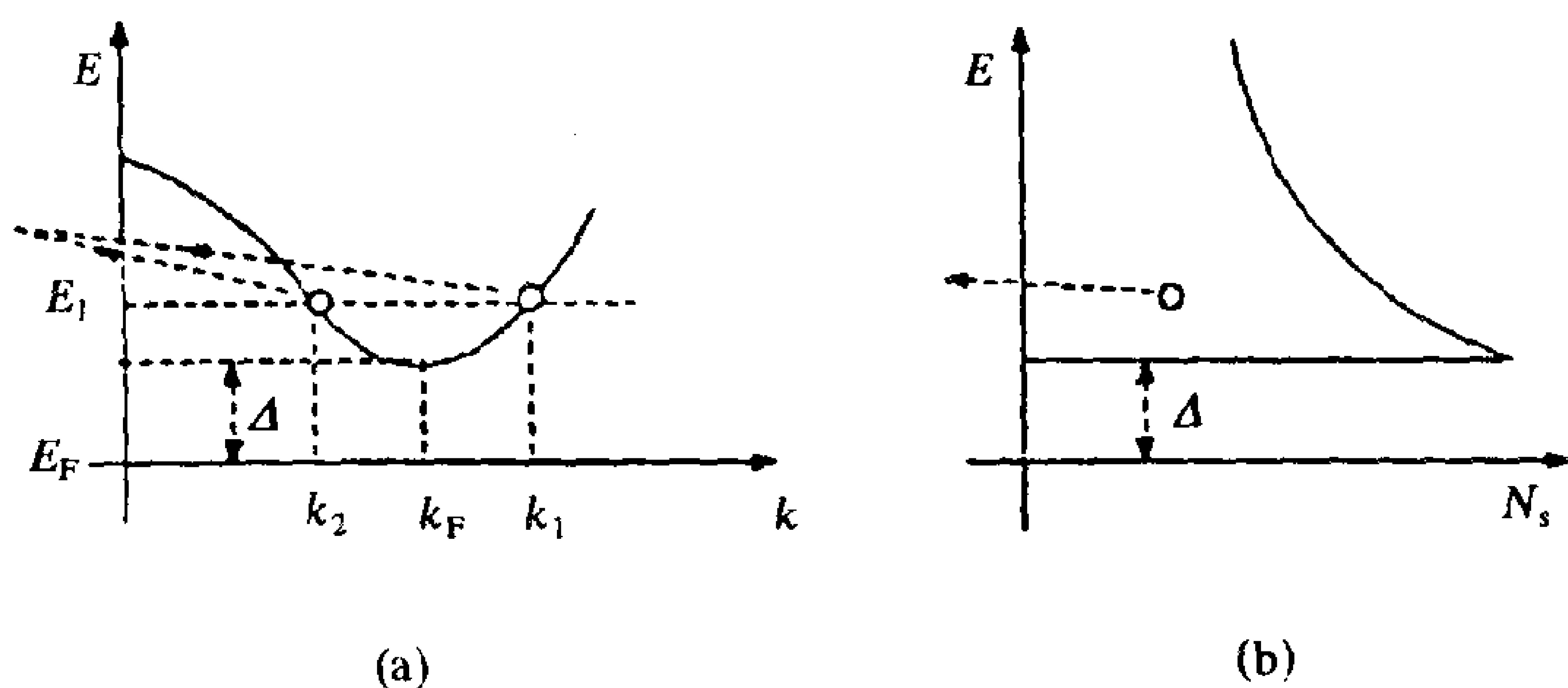


图 8-6 (a) 准电子的迁出 (b) 准空穴激发及 $N_s(E)$ 曲线

同理,如果存在一个跃迁过程从超导体 E_1 态迁走一个电子,产生具有能量 E_1 的空穴,那么,这种跃迁能够发生在激发谱 $k = k_F$ 纵轴两侧的两个分支上(图 8-6(a)). 按如上方法得到准

空穴激发的总能态密度 $N_s(E)$(图 8-6(b)). 根据(5-46)费米能级 E_F 上方的 E 为空态的几率等于 E_F 以下一个($-E$)能级电子占据的几率:

$$1-f(E)=f(-E)$$

由于这个原因,将图 8-6(b) 翻到 E_F 下面就等价于一个准电子能态密度曲线.

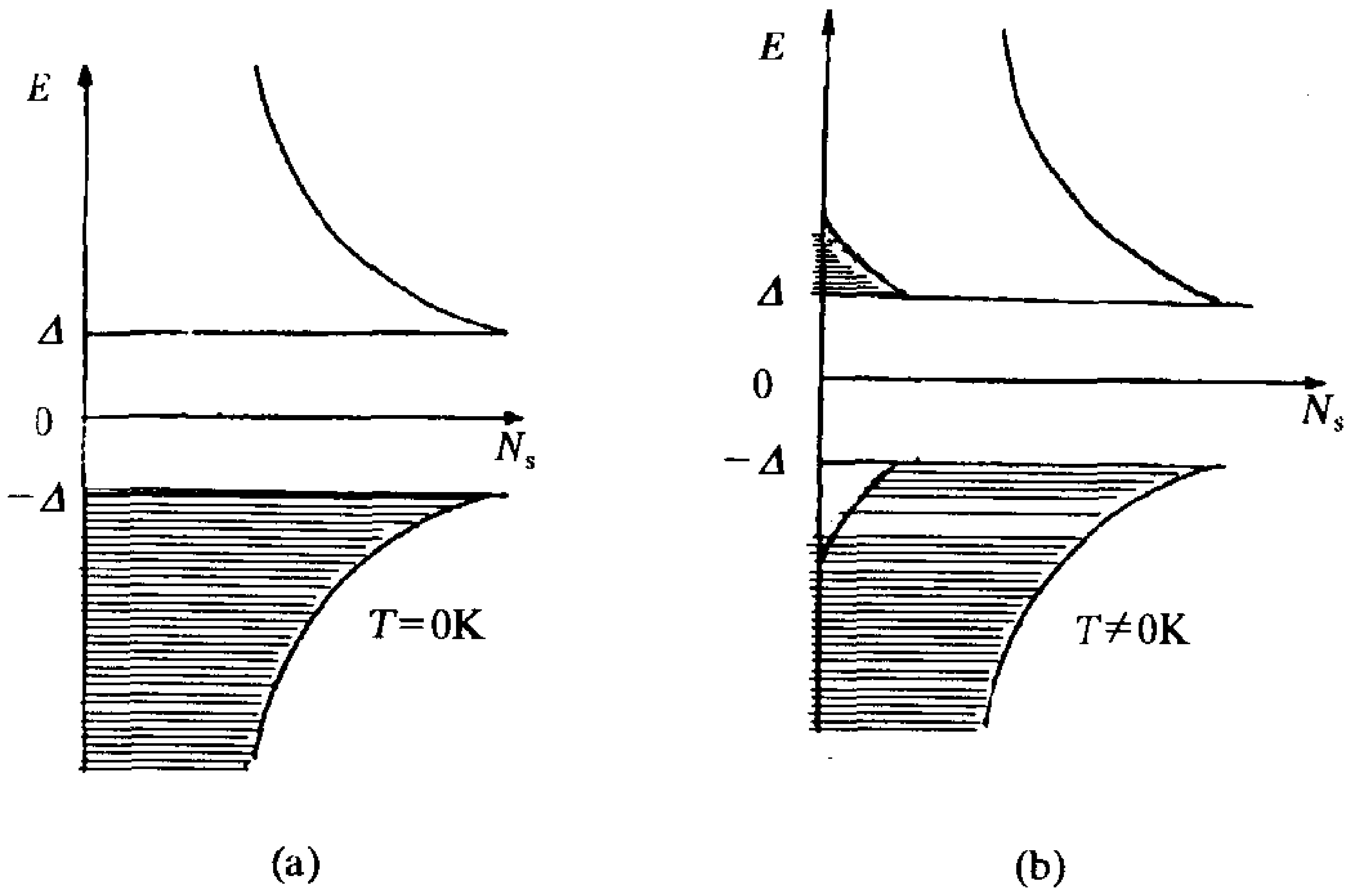


图 8-7 准电子能带及填充情况的半导体模型

综合图 8-5(b), 图 8-6(b) 的结果,得出超导态准电子能态密度 $N_s(E)$ 曲线,如图 8-7(a), 以 E_F 为能量零点,上下分为两支分别描述上下两个能带的能级分布. 在 $T=0\mathrm{K}$ 时,下带完全填满,电子是配成对的,上带完全空着. 在 $-\Delta<E<\Delta$ 内没有激发态,这个范围内的态都被推到 $E=\pm\Delta$ 之外几倍 Δ 的范围内,特别在 $E\to\pm\Delta$ 处,$N_s(E)\to\infty$ 在几倍 Δ 之外,$N_s(E)$ 与正常态金属一样.

能态密度的这种描述称为半导体模型,此处能隙与半导体中

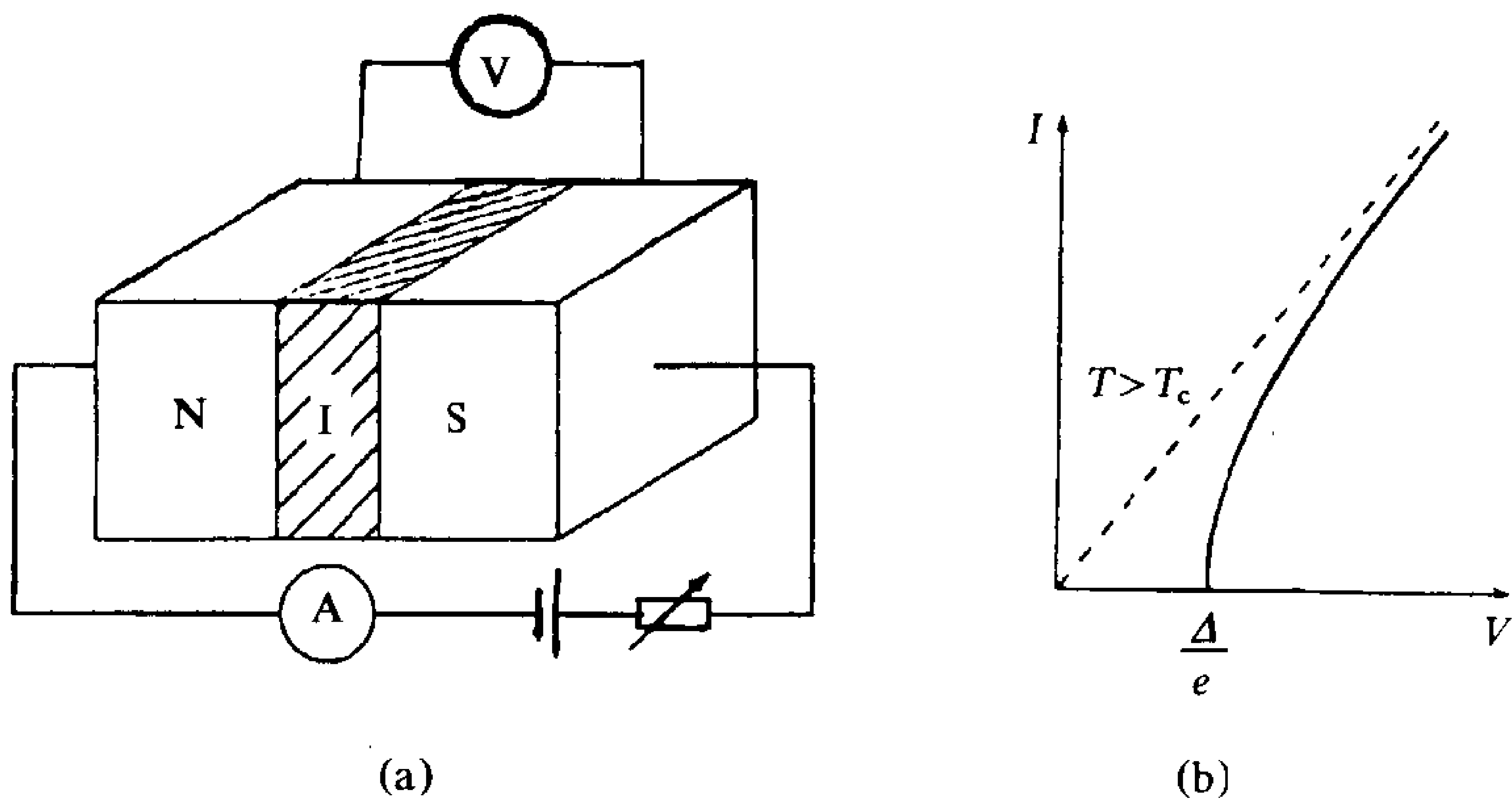
价带导带之间的能隙相似，但狭小得多，准粒子与半导体中的电子空穴对相似，但能量有正负之分.

在 $0<T<T_c$ 时，部分超导电子对拆散为两个准粒子，热激发到上带，上带的电子是未配对的，下带的空态可以看成带正电荷的粒子，即空穴. 上带准电子分布与下带准空穴分布是对称的，如图 8-7(b).

热激发准粒子与正常态金属电子相似，服从费米分布和泡利不相容原理，因此也称为"单电子"，但它是集体效应，上带的两个准电子可以复合成超导电子对填充到下带来，多余的热量以声子或光子形式释放出去. 而孤立的两个正常电子不能转变为一个库柏对，正如第五章所充分阐明的，正常电子的超导转变是费米面附近所有电子的集体凝聚.

§8-2 单电子隧道效应

1960 年，贾埃弗(I.Giaever)首次提出并成功进行了从正常态



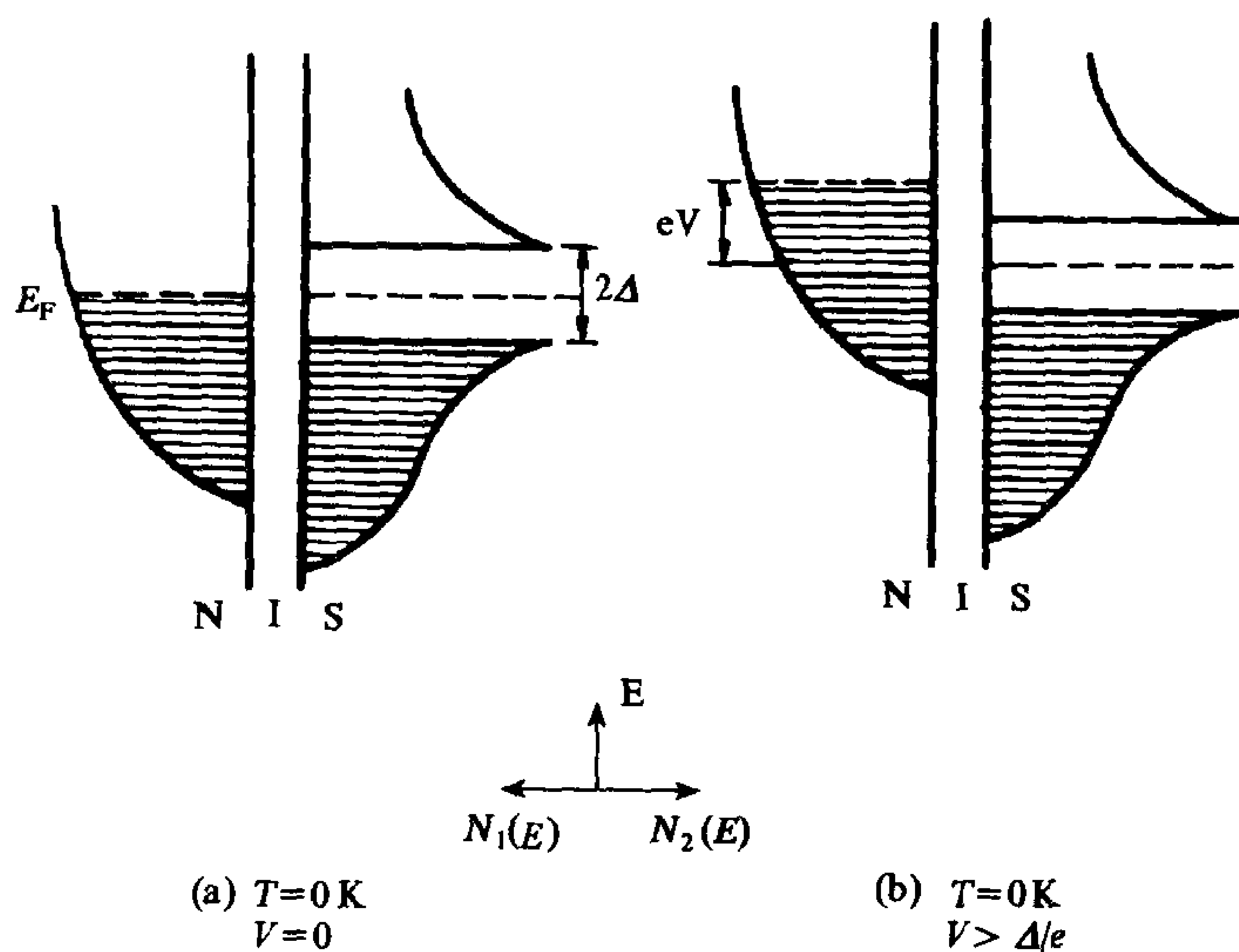
(a) (b)

图 8-8 单电子隧道实验示意图

金属向超导态金属的单电子隧道效应实验，他设计的隧道结线路如图 8-8(a) 所示．超导态金属是铅 (Pb, $T_c = 7.2\,K$)，正常态金属是铝 (Al, $T_c = 1.17\,K$)，中间绝缘层为氧化铝 (Al_2O_3)，厚度大约 30Å.

贾埃弗发现，当温度降至 $1.17\,K < T < 7.2\,K$ 以后，隧道结的电阻骤然增加，$I-V$ 特性曲线类似图 8-8(b). 实验曲线可用半导体模型图解说明．请看图 8-9. 有必要先说明一下，为使图右超导态与图左正常态金属形成对照，右方超导态密度曲线 $N_s(E)$ 画出了 $E \to -\infty$ 时抛物型收尾部分．实际上，由于 $I-V$ 曲线只涉及到 meV 量级，远远小于费米能量 (eV)，所以一般曲线中，涉及不到的抛物型尾部并不画出，而都近似以平行于纵轴的直线中断，与图右上方曲线关于水平轴对称，本书中其它部分都采用后面这种画法．

当 $T=0K$, 热平衡时结两侧金属费米能级必然相平，参看图 8-9(a), 正常态金属一侧处于费米能级以下的电子态全部填满，



(a) $T=0\,K$ $V=0$　　(b) $T=0\,K$ $V>\Delta/e$

图 8-9　NIS 结能图的半导体模型

而费米能级以上的电子态全空．在超导态金属一侧，能隙以下电子态全满，而能隙以上电子态全空．

电子隧穿前后应满足能量守恒及泡利不相容原理．但当 $V=0$ 时，从图 8-9(a) 看出，在电子可能的水平隧穿中（能量守恒的要求），左侧电子不是对着禁带就是对着不可能提供空位的满态；而右侧超导电子对也显而易见地无法向左穿越绝缘层势垒．因此没有隧道电流发生．若在结两侧加上电压 V，处于负电位的左侧电子能量升高，左侧能级整体向上平移，但在 $V<\Delta/e$ 以前，上述状态并没有改变，电子隧穿仍不能实现，隧道电流一直为零．

在 $V=\Delta/e$ 后，左侧费米能级 E_F 比右侧高出了 Δ，这时左侧费米面附近电子开始面对右侧超导体的上带底部，这里存在着 $N(E)\to\infty$ 的空态能级，可以接受隧穿过来的电子，于是隧道电流产生了，当 V 稍大于 Δ/e 时，电流上升极快，电压再增大，由于隧穿电子面对的 $N(E)$ 减少，电流增加速度变缓．当 $V\gg\Delta/e$ 后，超导体一侧的 $N_s(E)$ 趋于正常电子能态密度 $N_n(\varepsilon)$，电流开始随 V 线性增加，与欧姆定律一致．于是上述诸过程电流随电压的变化形成图 8-8(b) 单电子隧道的 $I-V$ 曲线．单个正常电子进入超导体后，再重新形成库柏对填充到下带来，多余能量释放给晶格．

$V=\Delta/e$ 称为隧道电流的阈值电压，由此可求出超导材料的能隙 Δ．

NIS 结在 $T\neq$ 0K 时的情况，参看图 8-10，在超导体一侧能隙上方出现少量准粒子，正常态一侧费米能级之上也存在一些热激发电子，因而当 $V<\Delta/e$ 时会出现较小的隧道电流，如图 8-10(b)．只在 $V\geqslant\Delta/e$ 后，电流才急速上升，但不如 $T=0$K 时那样陡直．

下面我们具体计算流经 NIS 隧道结的电流．

绝缘层势垒可看作一个弹性散射中心，散射引起电子从左侧区域内的状态 k_1 到右侧区域内状态 k_2 的转变，电子的隧穿几

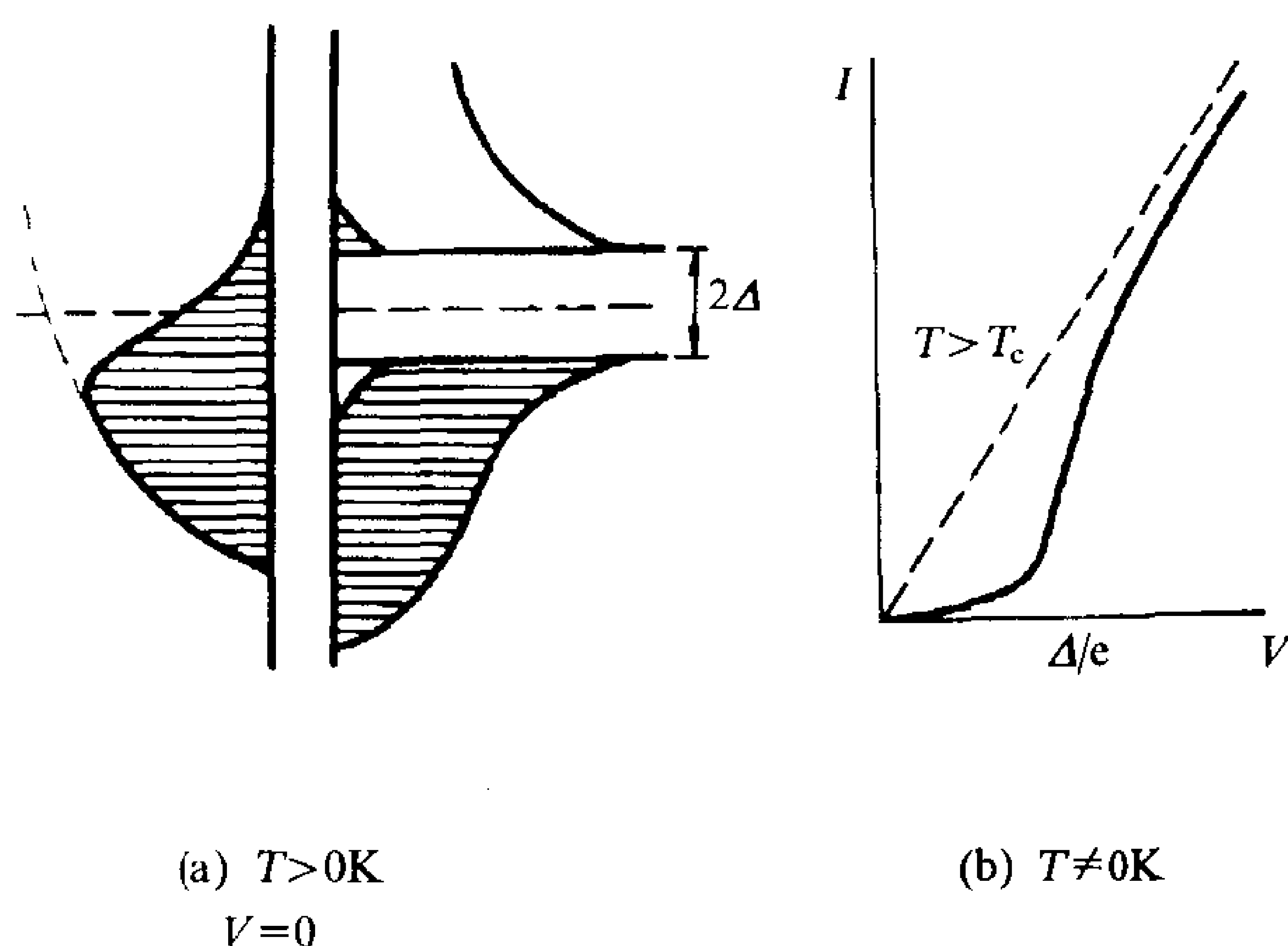


图 8-10 (a) $T\neq0K$ 时的 NIS 隧道结 (b) I-V 曲线

率 P 由隧穿散射矩阵元决定，一般它应是能量 E 与状态 k 的函数. 为计算简化，假设理想化条件下，从左至右的隧穿几率 $P_{LR}(E,k)$ 与从右至左的隧穿几率 $P_{RL}(E,k)$ 相等且仅依赖于能量. 即

$$P_{LR}(E,k)=P_{RL}(E,k)=P(E)$$

在能量间隔 dE 中，从左侧穿越到右侧的电子数必然与左侧 dE 中填充的电子数成正比:

$$N_L(E-eV)f(E-eV)\mathrm{d}E$$

$N_L(E-eV)$ 是左侧具有某种固定自旋的电子能态密度，$f(E-eV)$ 是费米分布函数. 能量 E 从费米能级算起.

右边仅有那些未被占据的空态才能接纳左侧来的电子，因此粒子流必然和右侧空态数成正比:

$$N_R(E)\ [1-f(E)]$$

这里 $N_R(E)=N_s(E)\approx N_R(0)\cdot\dfrac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\quad(|E|>0)\qquad(8-3a)$

从左侧往右侧可以隧穿势垒的总电子流为:

$$I_{LR}=\int_{-\infty}^{\infty}P(E)N_L(E-eV)f(E-eV)N_R(E)[1-f(E)]dE$$

同理反方向隧穿总电流为

$$I_{RL}=\int_{-\infty}^{\infty}P(E)N_L(E-eV)[1-f(E-eV)]N_R(E)f(E)dE$$

因此由 I_{LR} 与 I_{RL} 之差可以计算得到从左至右的净电流:

$$I_{NS}=\int_{-\infty}^{\infty}P((E)N_L(E-eV)N_R(E)[f(E-eV)-f(E)]dE\qquad(8-4)$$

当偏压 V 比势垒高度小得多的情况下,隧穿几率 $P(E)$ 可以视为常数从积分号中提出,此时注意到态密度是缓变函数,故取费米面上的值

$$N_L(E-eV)\approx N_L(E)=N_L(0)\qquad(8-3b)$$

根据$f(E)$的性质

$T=0K$ 时 $\begin{cases}f(E)=1 & (E<0)\\ f(E)=0 & (E>0)\end{cases}$

这里 E 以 E_F 为计算零点. 可以得出

$$f(E-eV)-f(E)=\begin{cases}1, & 0<E<eV\\ 0, & E<0\ 或\ E>eV\end{cases}\qquad(8-3c)$$

将(8—3a,b,c)代入(8-4), 导出 I_{NS} 表达式:

$$I_{NS}=PN_L(0)N_R(0)\int_0^{eV}\frac{EdE}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\qquad(|E|>\Delta)$$

对于 $eV<\Delta$： $I_{NS}=0$ (8 - 5a)

对于 $eV>\Delta$：
$$I_{NS}=PN_L(0)N_R(0)\int_{\Delta}^{eV}\frac{E\mathrm{d}E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}$$
$$=PN_L(0)N_R(0)[(eV)^2-\Delta^2]^{1/2}$$
$$=\frac{G_n}{e}\sqrt{(eV)^2-\Delta^2} \quad (8-5b)$$

这里 $G_n=PN_L(0)N_R(0)e$.

当 $eV\gg\Delta$ 时， $I_{NS}\approx PN_L(0)N_R(0)eV=G_nV$ (8 - 5c)

即电流和电压间关系遵从欧姆定律，可见 G_n 是正常金属隧道结(NIN)电导.

由(8 - 5a,b,c)看出，结论与实验 $I-V$ 曲线图 8-8(b) 完全一致.

$T\neq$ 0K 时，I_{NS} 的积分较繁，不再计算，结果首先由贾埃弗得到

$$I_{NS}=\frac{2G_n\Delta}{e}\sum_{m=0}^{+\infty}(-1)^{m+1}k_1(m\Delta/k_BT)\mathrm{sh}(meV/k_BT) \quad (8-6)$$

其中 $k_1(x)$ 为第二类变型贝塞耳函数.

最后我们再讨论 SIS 结的单电子(准粒子)隧道效应.

图 8-11 是 SIS 结的半导体模型. $T=0$K 时，只有当电压 $V\geqslant 2\Delta/e$ 后，一个超导体能隙下方的大量电子才可能水平飞越到另一侧超导体能隙上方的空态上去，因此 $I-V$ 曲线上，在 $V=2\Delta/e$ 处，电流 I 随 V 增大而陡直增大，在 V 值高端电流随 V 趋于线性变化. 图 8-12 是 $T_c>T>0$ 的情况.

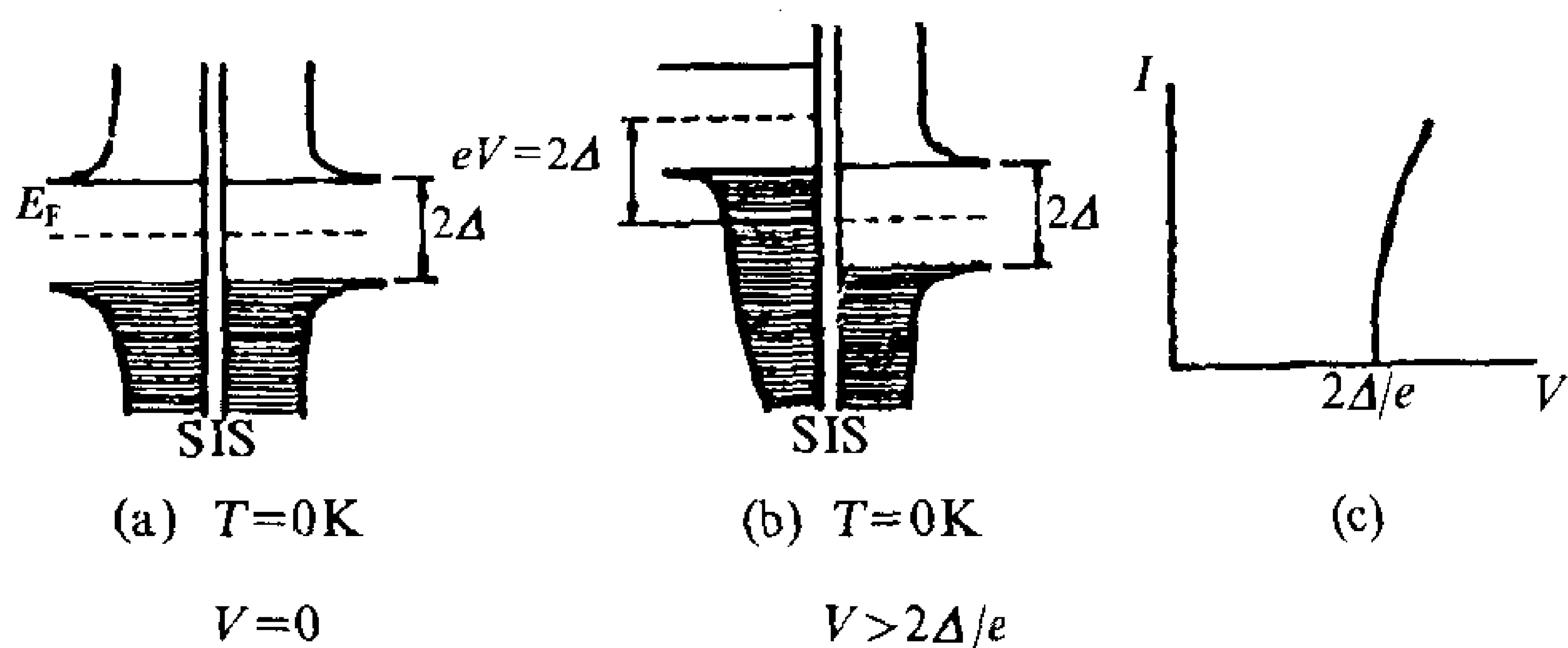
图 8-13 表示 0K 时两侧超导体不相同的 S_1IS_2 结的隧道效应. 电流阈值电压为 $(\Delta_1+\Delta_2)/e$.

图 8-14 表示 $T\neq$ 0K 时，S_1IS_2 隧道结随电压变化的能图及电流曲线. 由于热激发，小能隙的超导体上方存在热激发准电子，所以一有电压，电流立即出现. 但当 V 上升时，左方准粒子面对的能态密度变小，因此电流反而下降. 值得注意的在 $I-V$ 曲线

上

$$(\Delta_2-\Delta_1)/e<V<(\Delta_2+\Delta_1)/e$$

范围出现负阻区，直到左侧能隙下方的电子与右侧能隙上方的空态相对时，电流才又迅速增加.



(a) $T=0$K $V=0$　(b) $T=0$K $V>2\Delta/e$　(c)

图 8-11 $T=0$ 时 SIS 隧道结的半导体模型图示

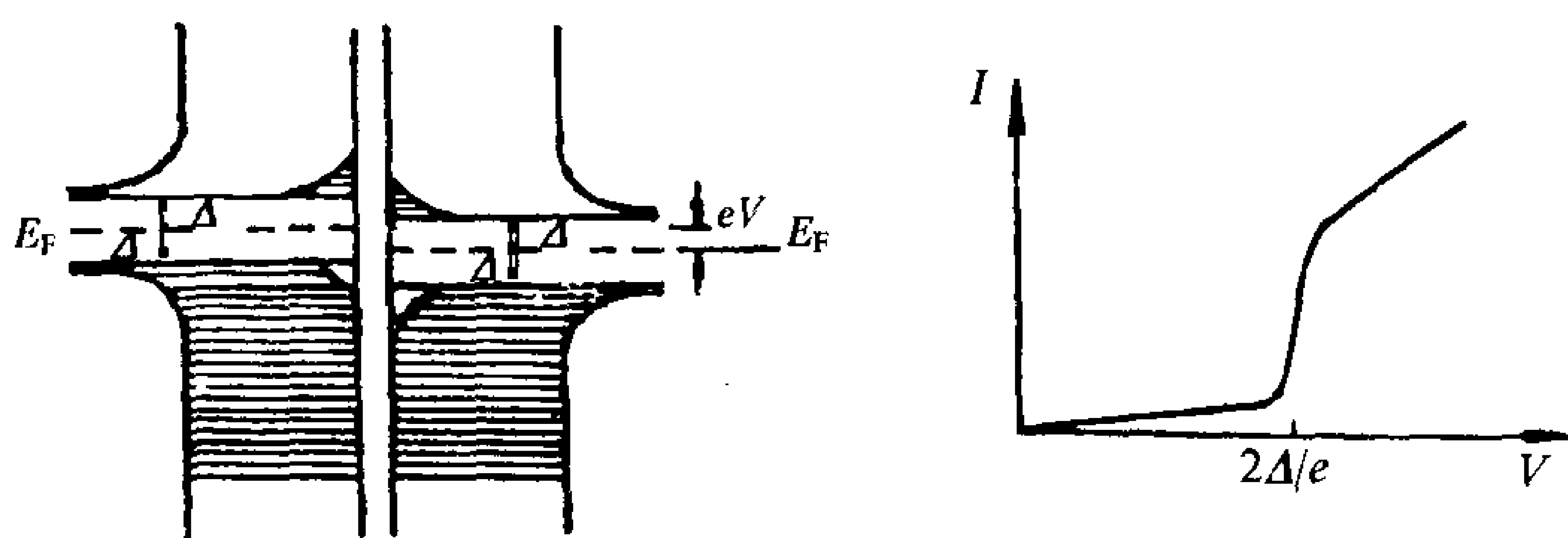
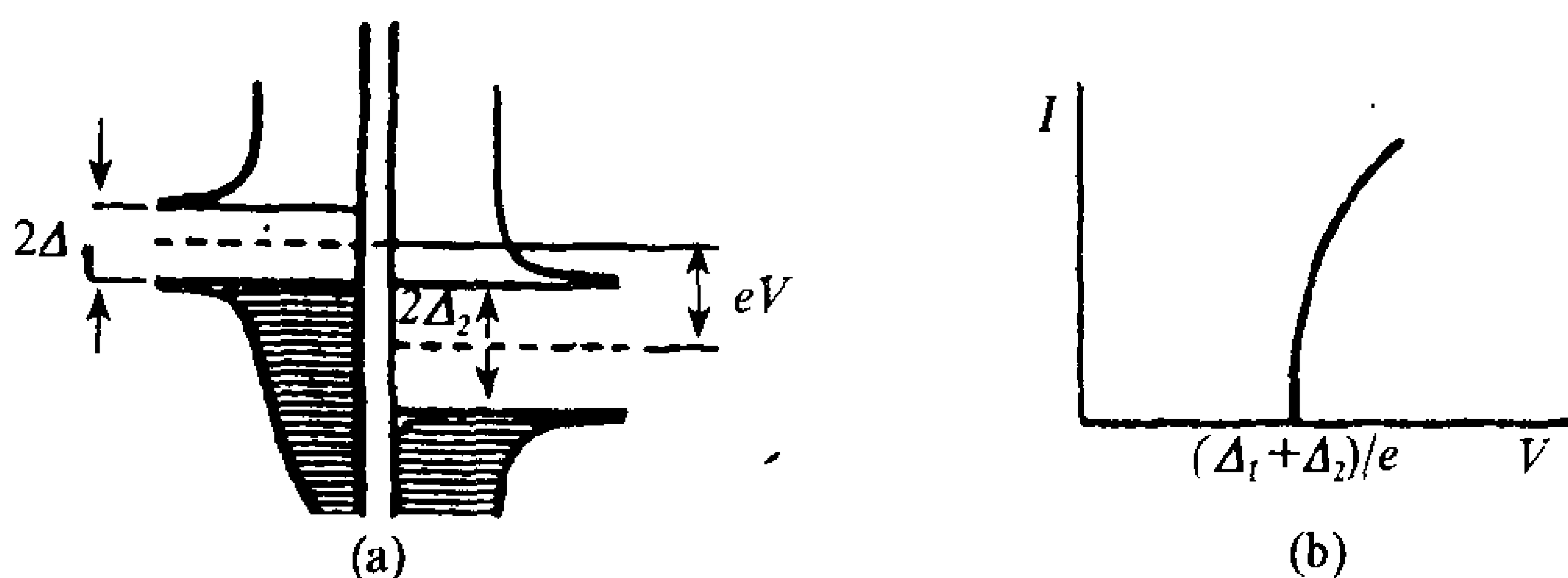


图 8-12 $T>0$ 时 SIS 隧道结的半导体模型图示



(a)　(b)

图 8-13 在 $T=0$, S_1IS_2 结的能量图和 I-V 曲线

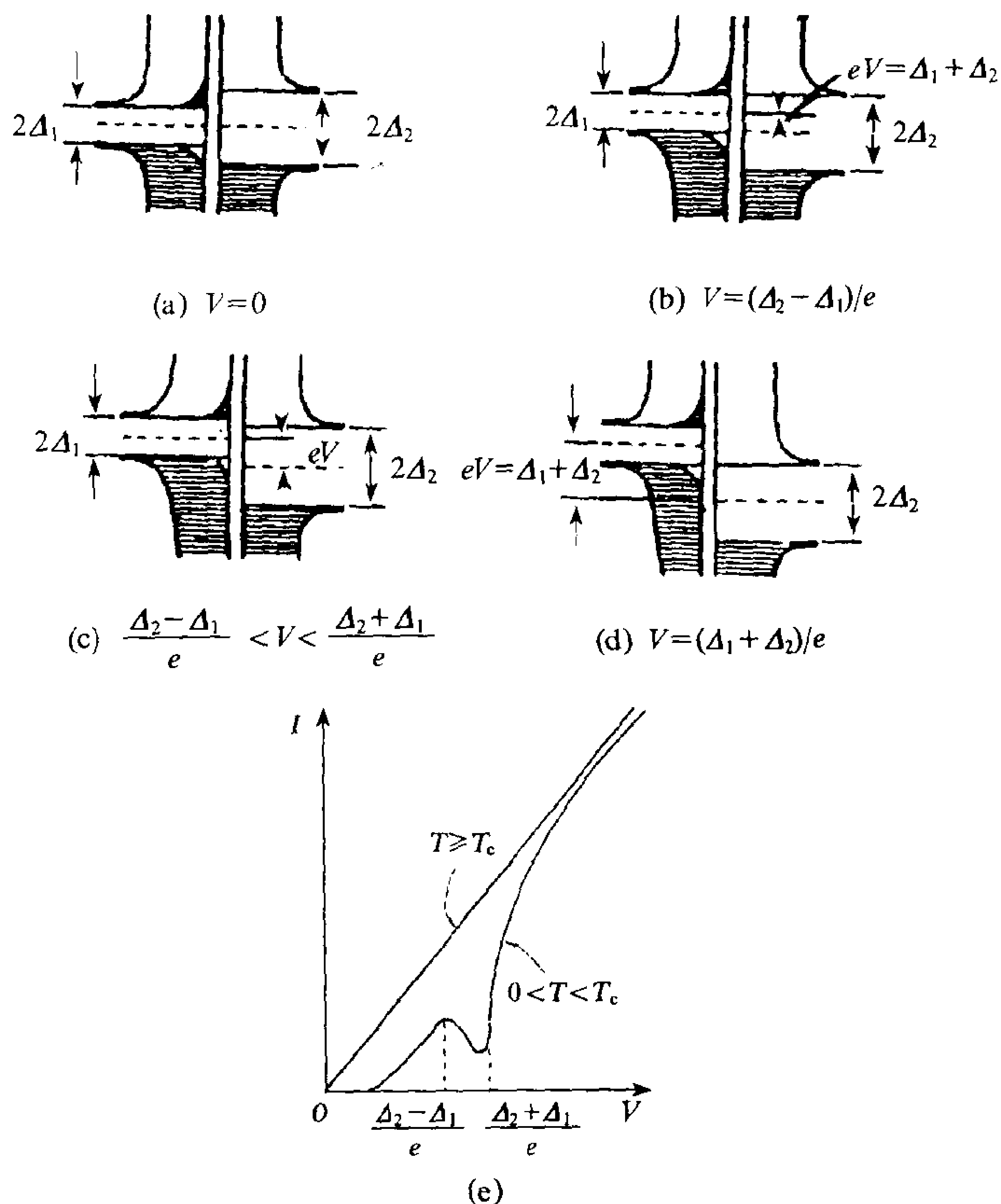


图 8-14　$T>0\,\mathrm{K}$，S_1IS_2结的能量图和 I-V 曲线

§8-3　约瑟夫森效应

1960 年，贾埃弗完成 NIS 结单电子隧道效应实验后，人们自然产生一个疑问，若把两个超导体通过绝缘层连接起来组成 SIS

结，那么，超导电子对是否能够产生隧道效应呢？当时普遍认为超导电子是由于电子间交换虚声子产生了间接吸引力而结合成对的，这种吸引力在绝缘层中不可能存在，电子对一旦进入绝缘层必然拆散，通过隧道的将不是库柏对而是单电子．单电子隧穿的几率尚且很小，电子对隧穿的几率则更是微乎其微了．

1962 年，22 岁的约瑟夫森在英国剑桥的蒙德实验室做研究生，他大胆地提出库柏对隧穿的预言，他指出当绝缘层的厚度薄到小于 1 nm 后，由于结两侧宏观波函数的量子相干性，而会发生电子对的隧穿过程．他还从理论上证明，这种隧穿效应具有一些非常奇特的性质．

半年后，即 1963 年初，著名美国固体物理学家安德森(P.W. Anderson)及罗埃尔(J.M.Rouell)实验证实了约瑟夫森的预言．

伦敦在 1935 年最先提出超导电性是一种宏观量子现象，后来在 G－L 理论中，超导体被视为一个宏观量子系统，一个统一的宏观波函数作为超导相的序参量．这仍是伦敦思想的延续．而后，BCS 理论提出了库柏对的概念，库柏对是由两个费米子构成的玻色子，因此大量电子凝聚到同一个单量子态上的现象，可以看作是一种“玻色凝聚”．从 BCS 理论知道，库柏对电子约占整个电子系统的 $\frac{k_B T_c}{E_F} \approx 10^{-4}$，电子密度 $n \approx 10^{23}/\mathrm{cm}^3$．那么在 $\xi = 10^{-4}$ cm 的相关范围内，库柏对数目的量级为

$$10^{23}/\mathrm{cm}^3 \times (10^{-4}\mathrm{cm})^3 \times 10^{-4} \approx 10^7 (\text{对})$$

这样多的库柏对盘根错节地交叠在一起，具有很强的关联作用，因而超导体内超导电子的行为处处显示整体性，所有电子对能取相同的量子态 $\psi = \sqrt{n_s}\, e^{i\varphi}$，这里 φ 也必须理解为所有粒子的共同相位，它是一个宏观变量，正像 ψ 是一个宏观波函数一样．

1. 约瑟夫森方程的建立

约瑟夫森结由两层超导金属膜中间夹一层极薄(～ 1nm)的绝

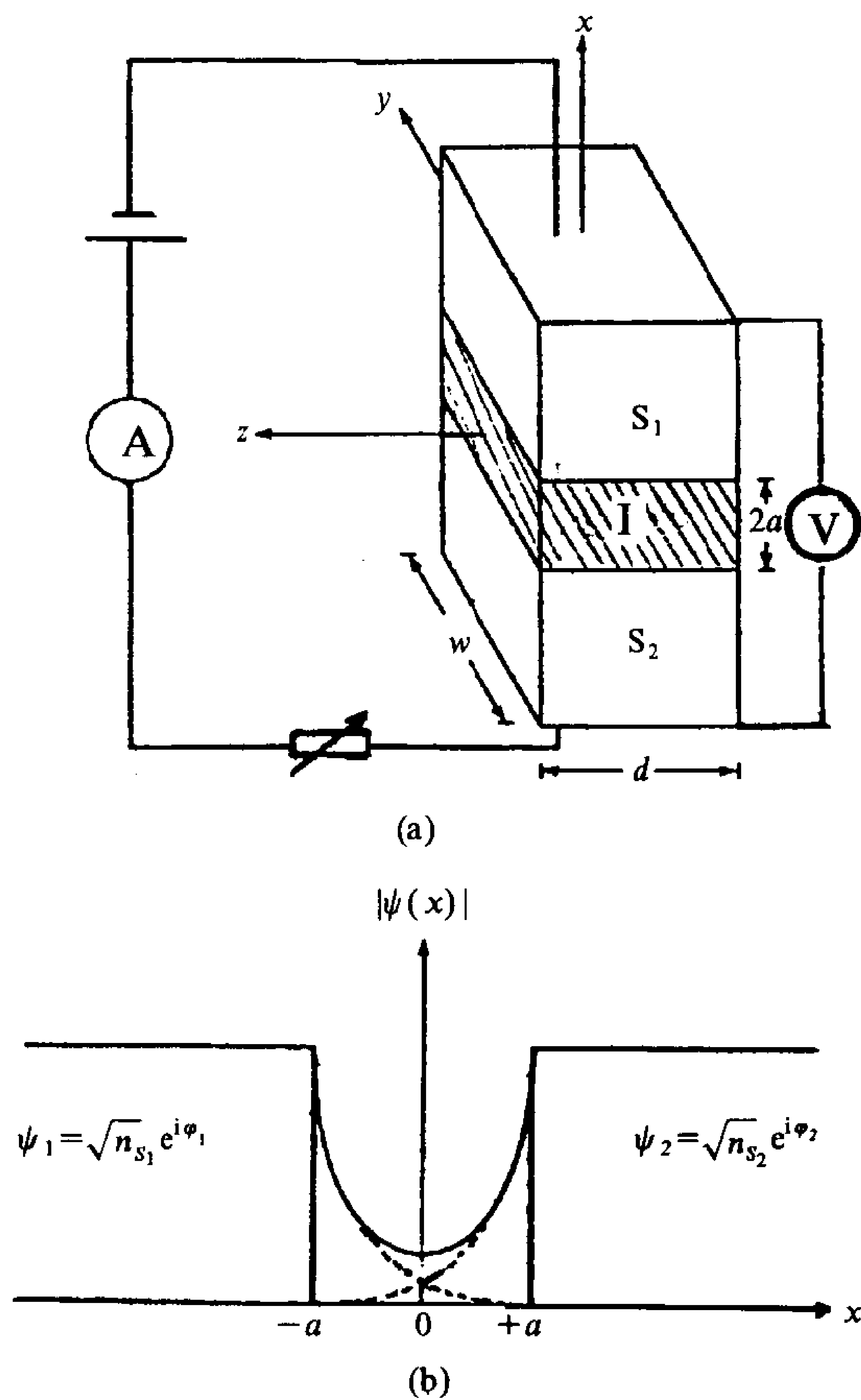


图 8－15 (a) 约瑟夫森结电流测试线路 (b)结区 $|\psi|$ 分布

缘层构成，如图 8-15(a) 所示．在同一均匀超导体内，各个电子对都处于相同的状态．结两侧的超导薄膜宏观波函数分别记为

$$\psi_1=\sqrt{n_{s_1}}\ e^{i\varphi_1}$$

$$\psi_2 = \sqrt{n_{s_2}}\ e^{i\varphi_2} \tag{8-7}$$

$n_{si}(i=1,2)$ 为超导电子对密度，φ_i 为波函数的相位.

当两侧超导体截然分开时，ψ_1，ψ_2 彼此无关，当两侧超导体相连一体时，$\psi_1 = \psi_2$．约瑟夫森结是两超导体的弱连接，超导电子对可以穿越势垒，两侧超导体电子的波函数将发生耦合，重叠(如图 8-15 (b) 中虚线所画)，ψ_1，ψ_2 满足下列耦合的薛定谔方程：

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + k\psi_2 \\ i\hbar \dfrac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2 \psi_2 + k\psi_1 \end{cases} \tag{8-8}$$

这里 U_1、U_2 分别是超导体 1、2 的基态能量．k 是耦合系数，表征两侧超导体耦合强弱，与结的结构有关.

电子对波的相位相干性将使超导电流呈现一系列量子干涉现象，这称为约瑟夫森效应．正如前面提过的，约瑟夫森效应可以出现在各种弱耦合超导结构中，与之有关的超导现象广义地定名为“弱超导电性”，其含义是它所涉及的某些超导临界参量(例如临界电流)，相对于通常的超导现象来说具有比较低的值.

将(8-7)式代入方程(8-8)，分别对两方程取实部、虚部相等，得到下列四个方程：

$$\frac{\partial n_{s_1}}{\partial t} = \frac{2k}{\hbar}\sqrt{n_{s_1} n_{s_2}}\ \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{i}$$

$$\frac{\partial n_{s_2}}{\partial t} = -\frac{2k}{\hbar}\sqrt{n_{s_1} n_{s_2}}\ \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{ii}$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -\frac{U_1}{\hbar} - \frac{k}{\hbar}\sqrt{\frac{n_{s_2}}{n_{s_1}}}\cos(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{iii}$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{U_2}{\hbar} - \frac{k}{\hbar}\sqrt{\frac{n_{s_1}}{n_{s_2}}}\cos(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad \text{(iv)}$$

$$(8-9)$$

由方程(i)、(ii)得

$$\frac{\partial n_{s_1}}{\partial t} = -\frac{\partial n_{s_2}}{\partial t} \tag{8-10}$$

方程(8－10)反映了电荷守恒,结一侧失去的电荷等于另一侧得到的电荷,若结外构成闭合回路,电荷形成环流. 因为库柏对的电荷为 $2e$, 所以通过势垒的电流密度为

$$j_s = 2e \cdot \frac{\partial n_{s_1}}{\partial t}$$

$$= \frac{4ek}{\hbar}\sqrt{n_{s_1} n_{s_2}}\sin(\varphi_2 - \varphi_1)$$

令 $j_c = \frac{4ek}{\hbar}\sqrt{n_{s_1} n_{s_2}}$,它与 k 成比例,是两超导体间隧穿几率的量度. j_c 与温度有关(因为 n_s 依赖于 T). 具有电流密度的量纲,称为约瑟夫森临界电流密度.

令 $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ 为两侧超导态波函数相位差. 电流密度 j_s 写成:

$$j_s = j_c \sin\varphi \tag{8-11a}$$

称为约瑟夫森第一方程,或称电流－相位方程.

若 $n_{s_1} = n_{s_2}$,即两侧为相同的超导体,由(iii)、(iv)可得

$$\frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial t} = \frac{U_1 - U_2}{\hbar}$$

设结两侧电压为 V, 电子对在穿过势垒时,势能改变为 $U_1 - U_2 = 2eV$, 则上式变为

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \tag{8-11b}$$

称为约瑟夫森第二方程，也叫电压－相位方程．

约瑟夫森方程(8－11a)、(8－11b)是描述约瑟夫森结量子干涉效应的基础，说明通过隧道结的电流和结上可能产生的电压都与两边电子对波的相位差相关联．在量子力学中波函数相位并没有直接的物理意义，这里显示出相位差是存在一切物理效应的关键，说明大量超导电子状态有序和波动相干的本质．

2. 直流约瑟夫森效应

如果不加外电压，$V=0$，由(8－11b)知

$$\varphi=\varphi_0$$

于是有

$$j_s=j_c\sin\varphi_0 \tag{8-12}$$

由于 φ_0 与时间 t 无关，所以结电流为直流，当 φ_0 由 0 变化到 $\pi/2$ 时，j_s 由 0 变到最大值 J_c，由此看出，结两侧波函数有相位差，才有电流产生．

直流约瑟夫森效应说明超导电子对的隧穿产生了零压超导电流（常叫做约瑟夫森电流），j_c 是零压电流的最大值．此时绝缘层的行为仿佛也具有超导电性一样不引起电压降，这曾使人们大为震惊．

图 8－16 表示约瑟夫森结的 I-V 特性．中间竖直粗线表示库柏对隧穿的零压电流，当结电流超过临界值J_c 后，直流约瑟夫森效应

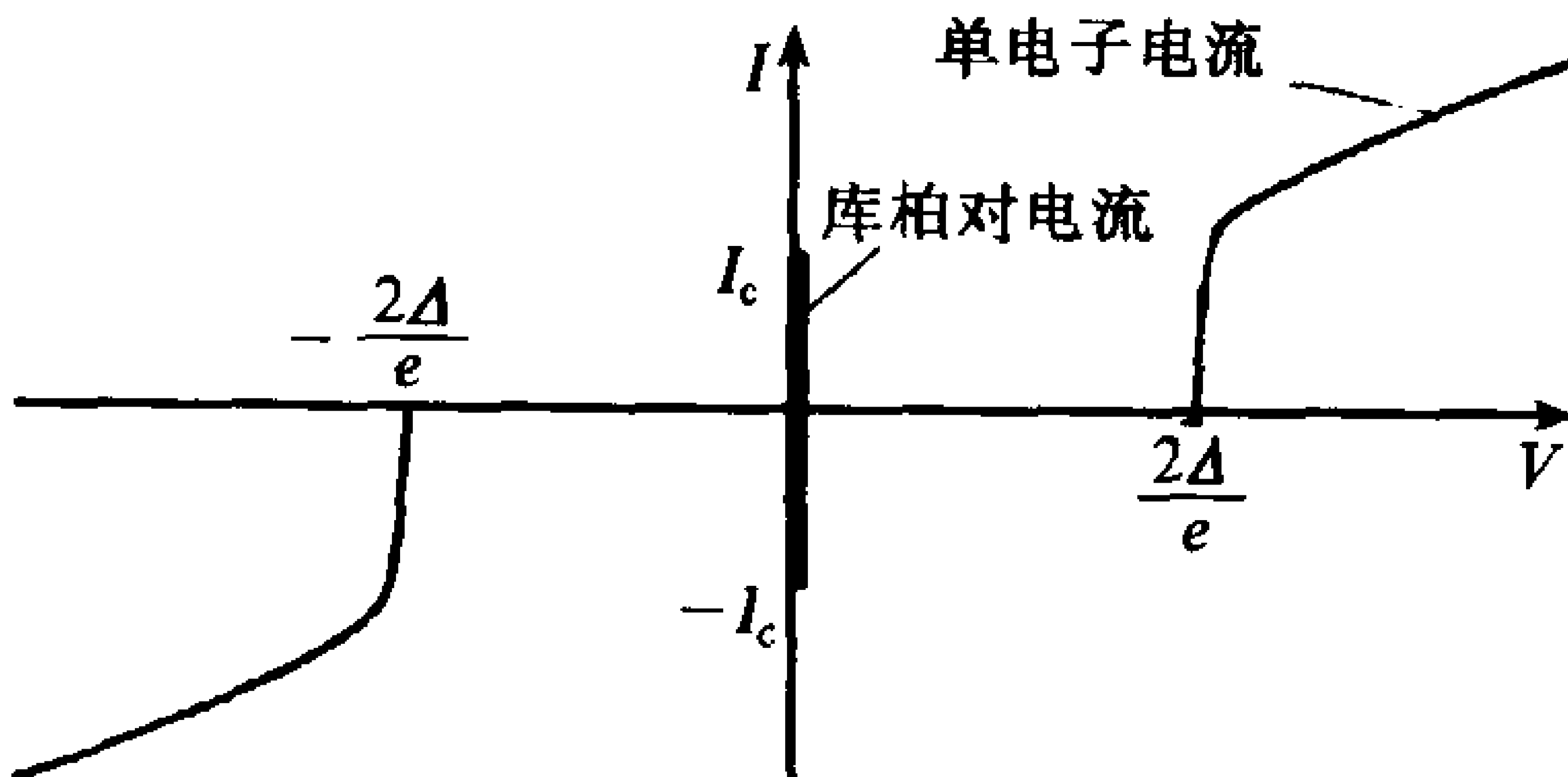


图 8-16　约瑟夫森结的 I-V 曲线

消失了，结两端突然出现端电压 $2\Delta/e$，图中所观察的曲线正是库柏对打散后单电子(准粒子)隧道效应的 $I-V$ 特性，它遵从欧姆定律.

由于 j_c 远小于两超导体本身的临界电流参数，可以想见，当 $j>j_c$ 时，超导体仍维持超导态，准粒子隧穿将引起电压降 $(V\geqslant 2\Delta/e)$，这种一方面具有电阻性质，另一方面又处于超导态的情况，类似于第二类超导体的混合态. 当 $j_s>j_c$ 后，电位差 V 不是连续地发生于整个隧道结，而是发生在绝缘层中，如果绝缘层看成没有厚度的几何平面，那么电位跨过这个平面就发生突变，这类似于第二类超导体中的正常区.

在一般情况下，流经约瑟夫森结的总电流应表达为超导电流(约瑟夫森电流)、正常电流(外场驱动)及绝缘层的位移电流三部分之和.

3. 交流约瑟夫森效应

在结两端施加恒定偏压 $V=V_0$，同时忽略电流本身的磁场. 由(8-11b)得出相位随时间的变化为

$$\varphi=\varphi_0+\frac{2e}{\hbar}V_0t \tag{8-13}$$

说明有一交变超流通过隧道结

$$j_s=j_c\sin(\omega_Jt+\varphi_0) \tag{8-14}$$

其中

$$\omega_J=\frac{2e}{\hbar}V_0 \tag{8-15}$$

ω_J 称为约瑟夫森频率，它与外加偏压成正比. ω_J 一般很高，处于微波到 mm 波(远红外)范围. 若 $V_0=1\mu V$，则 $\omega_J/2\pi=484MHz$. 根据电动力学，如此高频的交变电流会向外辐射电磁波，这种电磁辐射可以用特殊方法探测到. 1965 年日本 Yanson 等人把约瑟夫森结放到波导中，直接探测到 10GHz 范围的辐射波.

§8-4 微波感应台阶

由前节知道，当 $J_s > J_c$ 以后，约瑟夫森结两端的电压 $V \neq 0$，如果使用恒压源，则 V 恒定，电流为交变的，如果使用恒流源，则电流恒定，V 是交变的. 对于一般电源，则电压电流都是交变的，只能测得平均值的 $I-V$ 曲线.

现加一直流电压在结两端，由于交流约瑟夫森效应在结区产生高频振荡电流，它对时间的平均值:

$$j_s = \overline{j_s(t)} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathrm{d}t\, j_c \sin(\omega t + \varphi_0) = 0 \qquad (8-16)$$

因此示波器上将显示单电子隧道效应 $I-V$ 曲线.

如果除了施加 $V=V_0$ 的直流偏压外，同时辐照频率为 ω_r 的微波，结两端总电压为

$$V(t) = V_0 + v_r \cos\omega_r t \qquad (8-17)$$

v_r 是辐照微波的振幅，这里第二项是微波入射引起的交变感生电压，将约瑟夫森方程(8-11b)中 V_0 换成上式 $V(t)$ 有

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{2e(V_0 + v_r\cos\omega_r t)}{\hbar}$$

上式对时间积分，相位差的时间依赖关系为

$$\varphi(t) = \omega_J t + \frac{\omega_J}{\omega_r} \cdot \frac{v_r}{V_0} \sin\omega_r t + \varphi_0 \qquad (8-18)$$

式中 ω_J 为(8-15)所定义的约瑟夫森频率. 把上式代回(8-11a)得到微波辐照下结区电流随时间变化表达式:

$$j_s(t) = j_c \sin\left[\omega_J t + \frac{\omega_J}{\omega_r} \cdot \frac{v_r}{V_0} \sin\omega_r t + \varphi_0\right] \qquad (8-19)$$

利用傅里叶-贝塞耳级数展开公式:

$$\sin[\alpha+z\sin\beta]=\sum_{m=-\infty}^{\infty}(-1)^m J_m(z)\sin(\alpha-m\beta) \tag{8-20}$$

其中 $J_m(z)$ 是 m 阶贝塞耳函数，(8－19)变为

$$j_s(t)=j_c\sum_{m=-\infty}^{\infty}(-1)^m\left[J_m\left(\frac{\omega_J v_r}{\omega_r V_0}\right)\right]\sin[(\omega_J-m\omega_r)t+\varphi_0] \tag{8-21}$$

级数表明了电流相位间非线性关系. 由于交变电压的调制,电流中不仅包含有直流 V_0 驱动的约瑟夫森频率振荡,而且包含丰富的高次谐波分量. (8-21)式中每一项都是交变电流,根据(8-16),电流平均值一般都等于零,这在示波器直流 I-V 曲线上观察不到.

但特殊条件下,交流电压 $V(t)$ 能够造成直流电流的响应. 从(8-21)看出,每当微波频率满足

$$\omega_J=n\omega_r \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{8-22}$$

展开式中第 $m=n$ 项的正弦函数就变为零,产生一直流分量,其幅值等于

$$j_c J_n\left(\frac{\omega_J v_r}{\omega_r V_0}\right)\sin\varphi_0$$

而其余各项如前面讲过的,平均值均为零.

这说明微波场驱动的 n 次谐波电流与约瑟夫森振荡电流频率相等时,两者发生干涉效应而产生了直流分量. 这一直流分量可在示波器的 I-V 曲线上观测到. 在实验中,往往固定微波频率 ω_r,调节直流偏压,将 V_0 换为 V_n,则(8-22)改写成

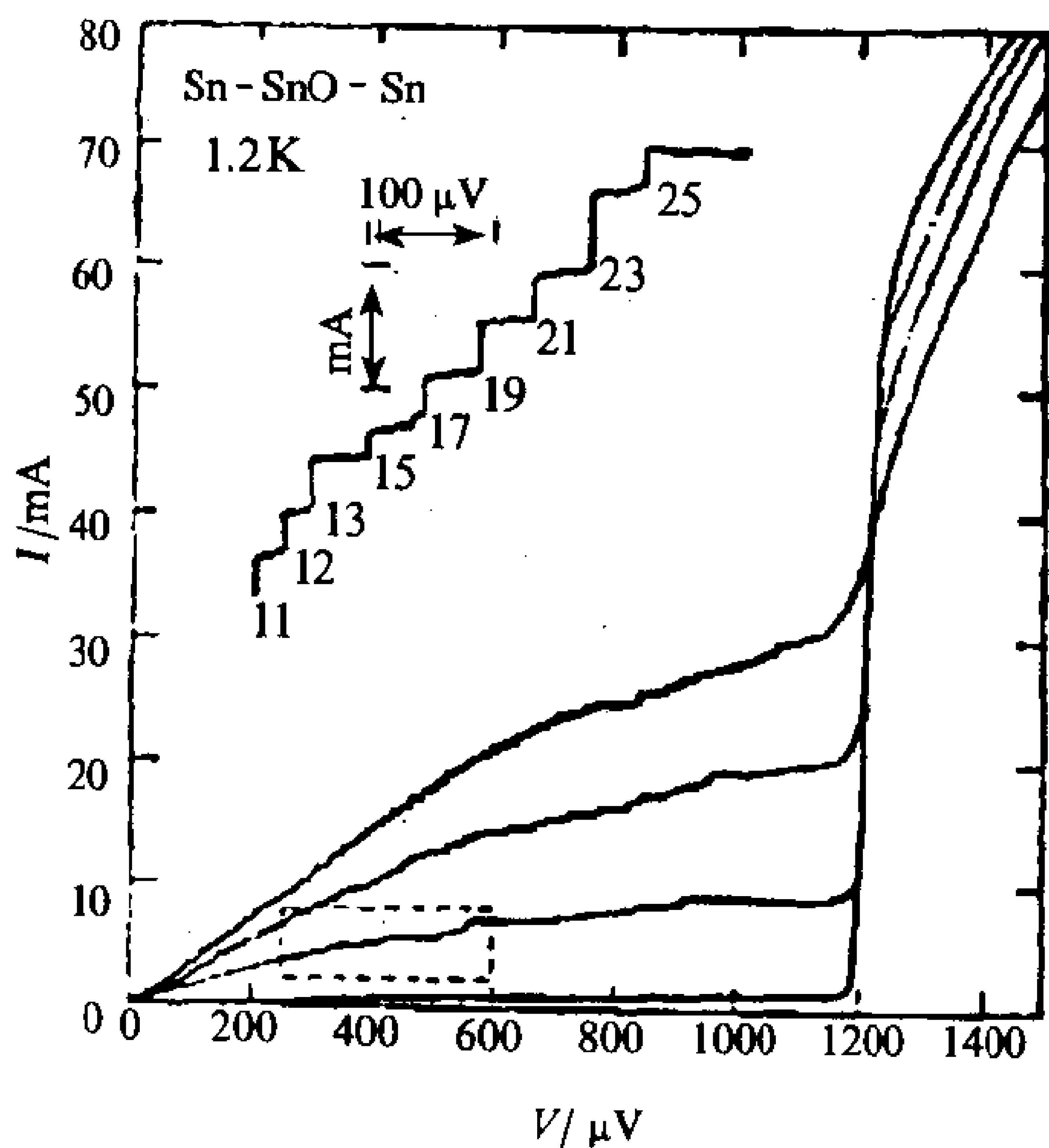
$$\frac{2eV_n}{\hbar}=n\omega_r$$

即

$$V_n=n\cdot\frac{\hbar\omega_r}{2e} \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{8-23}$$

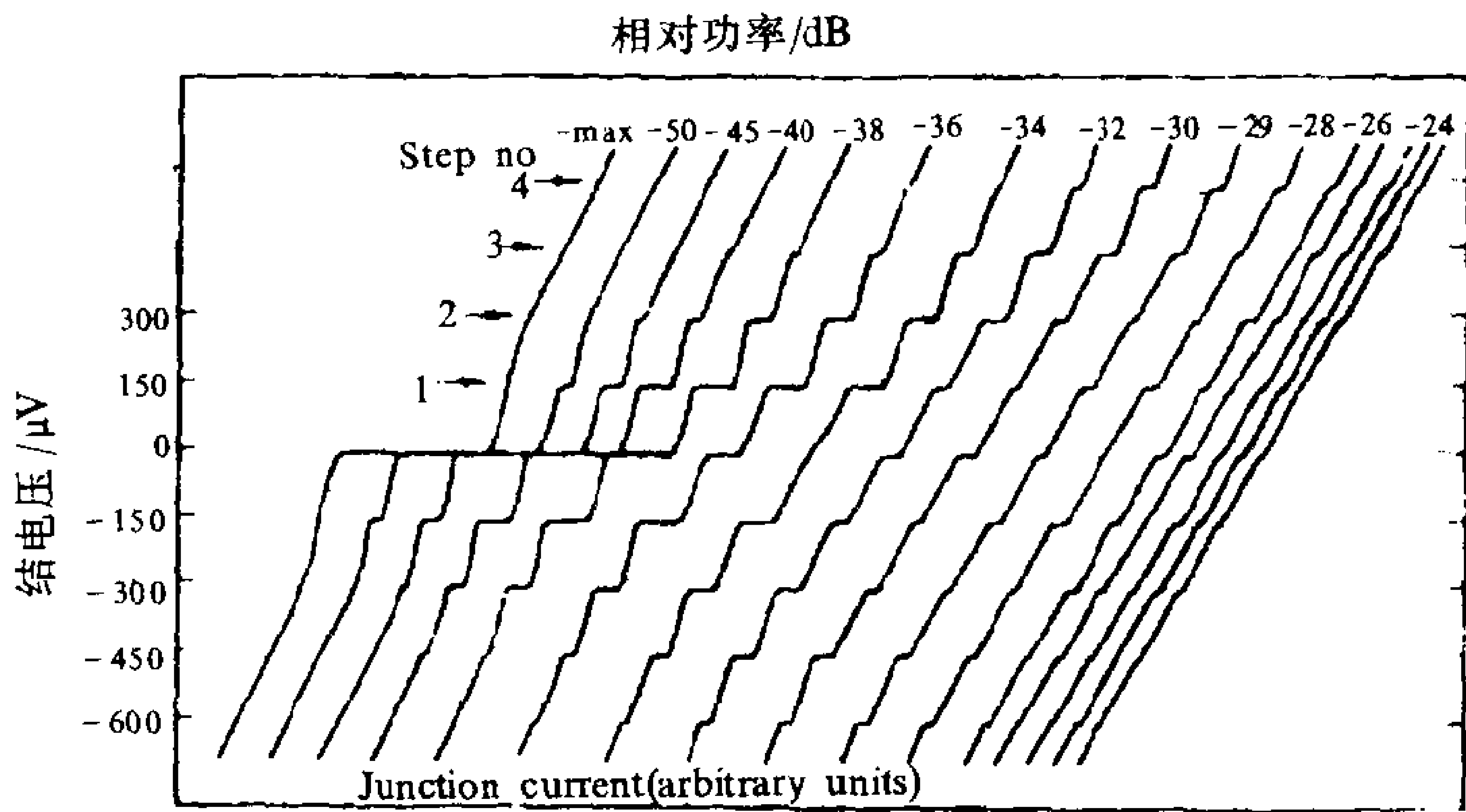
每当外加直流偏压等于 V_n 时,就会在 $n=0,\pm1,\pm2,\cdots$ 处出现

直流超流成分，因此，在约瑟夫森结的 $I-V$ 特性曲线上出现一个个等间距的恒电压电流台阶，叫做微波感应台阶．这一现象是夏皮罗(Shapird)首先观测到的(1963 年)，也称“夏皮罗台阶”．标号为零的台阶就是零压电流，电压每增加 $\Delta V=\dfrac{\hbar\omega_r}{2e}$，电流就跳跃一个台阶．图 8-17(a) 是 Sn-SnO-Sn 隧道结的 $I-V$ 曲线，三条有波纹的曲线表示三个不同微波辐照功率(从下往上功率递增)，左上方插图为虚线框内图线的放大．最下方横线是无辐照时 $I-V$ 曲线，即单电子隧道效应．图 8-17(b) 是 Nb-Nb 点接触结的实验曲线，纵坐标是结电压(μV)，下方坐标表示结电流(任意单位)，上方坐标为相对功率(dB)．在 $V_n>0$ 时，同时还存在准电子的正常电流．显而易见，加微波后的阶跃超导电流是叠加在第一条无微波辐照的正常电流曲线上的．

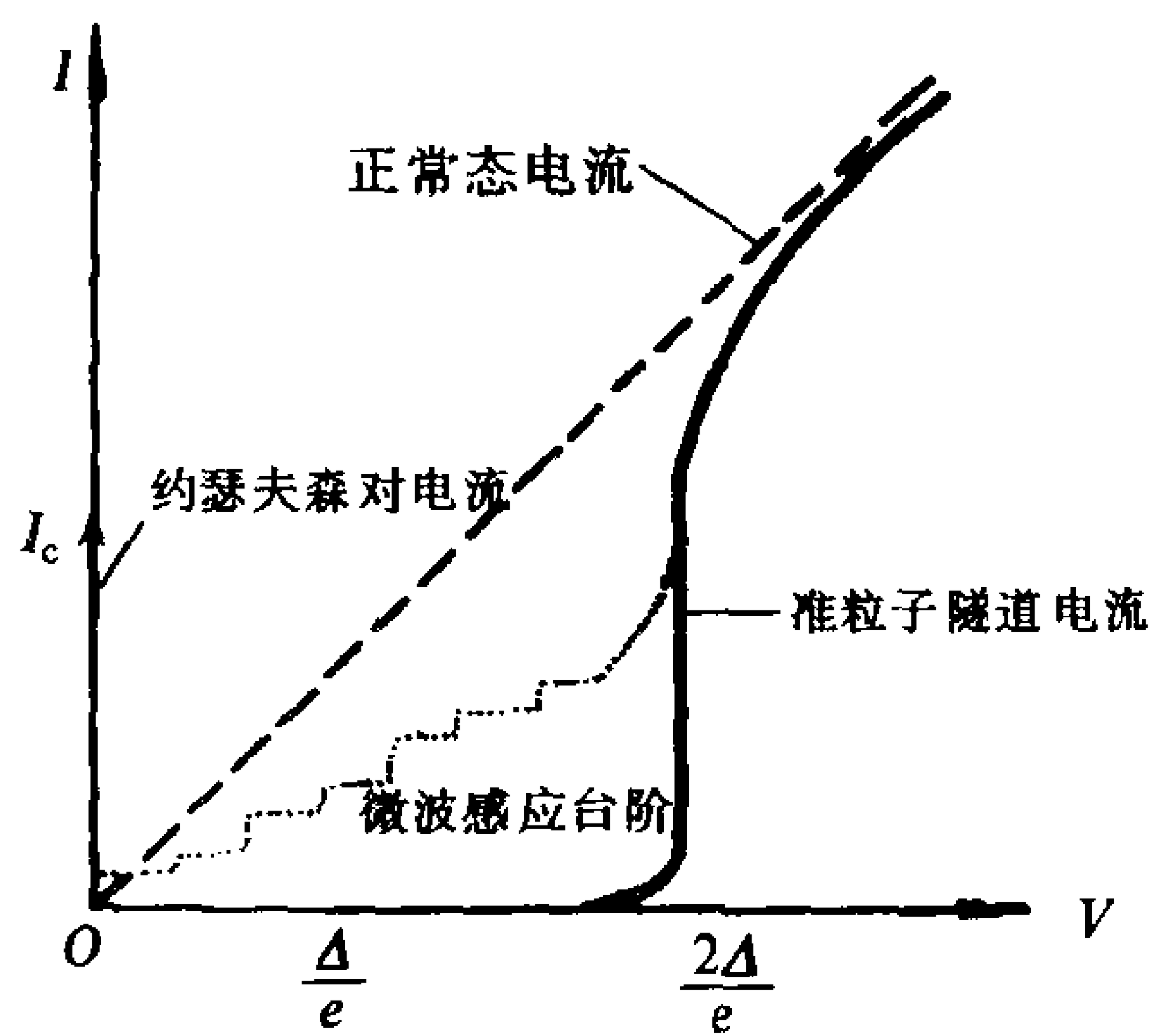


(a) Sn-SnO-Sn 结(1.2 K, 10 GHz)

图 8-17　不同功率微波辐照下的 $E-V$ 曲线



(b) Nb-Nb点接触结(4.2 K, 72 GHz)



(c) 微波场中 I-V 特性的说明

图 8-17 不同功率微波辐照下的 I-V 曲线

§8-5 约瑟夫森电流的磁场效应

1. 约瑟夫森相位-磁场方程

在 8-3 节，由约瑟夫森第二方程(8-11b)我们知道，结电压能够造成相位差的时间变化. 这一节我们将讨论磁场引起相位差的空间变化，建立约瑟夫森相位-磁场方程.

假设外磁场磁通密度 $\boldsymbol{B}$ 沿 x 方向，如图 8-18 所示，绝缘层在 z 方向厚度为 $2a$，磁场在相邻两侧超导体内透入深度为 λ，因此在结区磁场存在的宽度大约为 $\Lambda=2a+2\lambda$，在此范围内，磁通密度近似视为均匀分布(如图左 B_x 分布曲线中的虚线所示)，$\boldsymbol{B}=B_x\boldsymbol{i}\approx B_0\boldsymbol{i}$ (B_0 是常数，$\boldsymbol{i}$ 是 x 方向单位矢量)，平行于结平面，z 沿结平面(即 x-y 平面)法线方向，单位矢量为 $\boldsymbol{k}$，由

$$\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}=\left(\frac{\partial A_z}{\partial y}-\frac{\partial A_y}{\partial z}\right)\boldsymbol{i}$$

可取
$$\boldsymbol{A}=B_0y\boldsymbol{k}=B_xy\boldsymbol{k} \tag{8-24}$$

设结区长度为 d，宽度 w，高度 $h=2a+2b$，假设 $w\gg 2a$. $d\gg 2a$

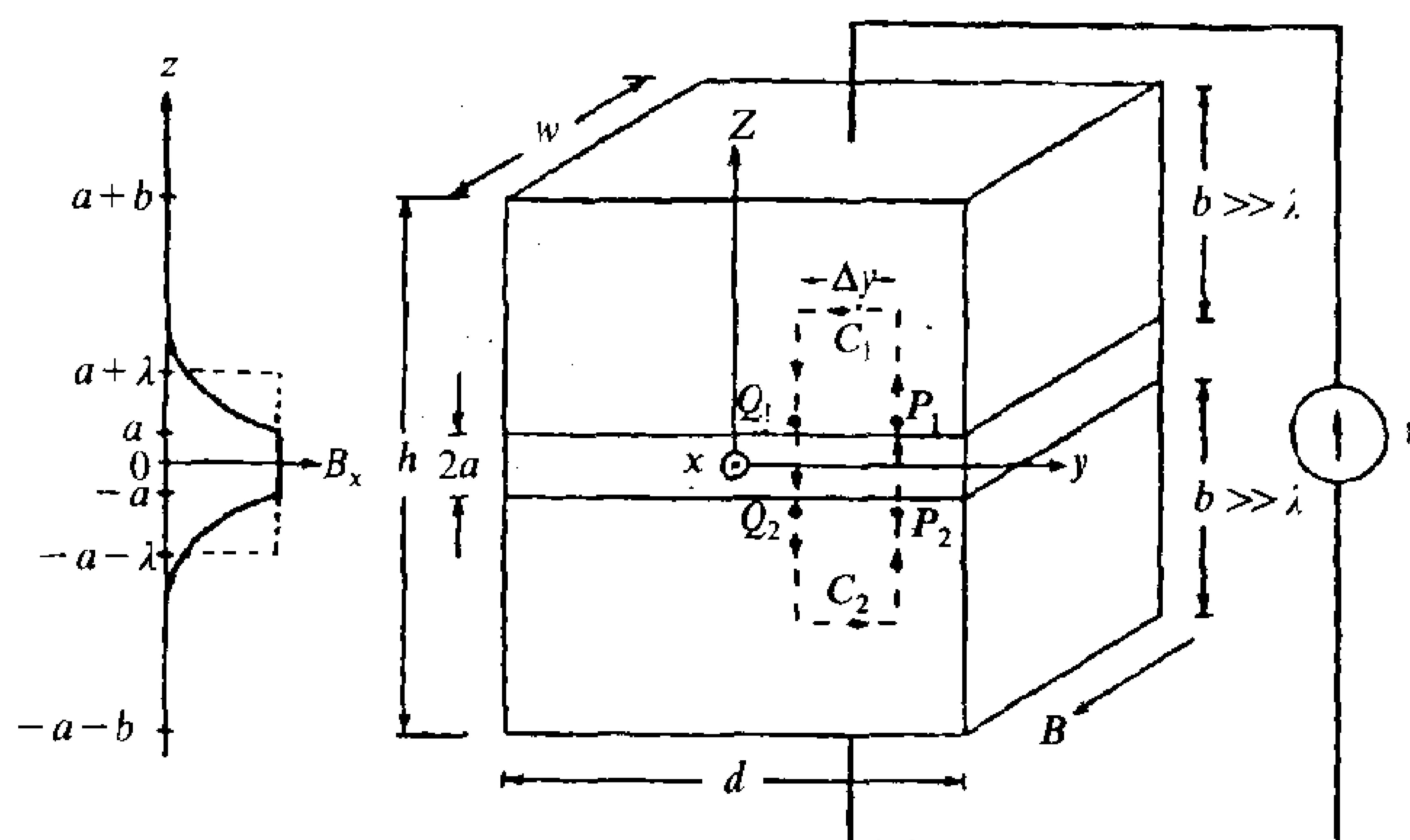


图 8-18 约瑟夫森结断面图

及 $b \gg \lambda$，因此边缘效应可忽略不计.

从 G-L 方程(4-18):

$$\nabla\varphi = \frac{e^*}{\hbar}\left[A + \frac{m^*}{e^{*2}|\psi|^2}\,\boldsymbol{j}_s\right] \tag{8-25}$$

看出，超导体宏观波函数 $\psi=\sqrt{n_s}\ e^{i\varphi}$ 的相位 φ，其空间变化由磁场及超导电流决定.

考虑结区一矩形闭合路径 PC_1QC_2P，P、Q 两点取在绝缘层中心位置，将方程(8-25)两边沿该路径积分．忽略绝缘层的厚度，P_1Q_1、P_2Q_2 两对点分别在两侧超导体内无限接近 P、Q，$z=0$ 平面作为绝缘层的位置.

Δy 一段路径选在伦敦穿透层 λ 以外，此处外磁场感应表面电流已衰减到可以忽略不计，仅剩下外电源施加电流，但施加电流沿 $-z$ 方向，与路径方向垂直，因此电流密度沿 Δy 路径积分为零.

沿 z 方向，当 $\Delta y\to 0$ 时，电流密度在无限邻近的两平行路径上积分，积分贡献等值反号彼此抵消．于是只需考虑磁场的贡献:

$$\nabla\varphi = \frac{e^*}{\hbar}\,\boldsymbol{A} \tag{8-26}$$

在超导体 1 中沿 C_1 的路径积分:

$$\varphi_{Q_1}(y)-\varphi_{P_1}(y+\Delta y)=\frac{2e}{\hbar}\int_{C_1}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$$

在超导体 2 中沿 C_2 的路径积分:

$$\varphi_{P_2}(y+\Delta y)-\varphi_{Q_2}(y)=\frac{2e}{\hbar}\int_{C_2}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$$

于是(8-26)沿整个闭合路径积分为

$$[\varphi_{P_2}(y+\Delta y)-\varphi_{P_1}(y+\Delta y)]-[\varphi_{Q_2}(y)-\varphi_{Q_1}(y)]$$

$$\equiv \varphi(y+\Delta y)-\varphi(y)=\frac{2e}{\hbar}\oint\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$$

这里 φ 表示隧道结两侧超导波函数的相位差 $\varphi=\varphi_2-\varphi_1$. 当 $\Delta y\to 0$ 时, $\varphi(y+\Delta y)-\varphi(y)=\frac{\partial\varphi}{\partial y}\cdot\Delta y$. 利用斯托克斯公式再将 $\boldsymbol{A}$ 的线积分改写为 $\boldsymbol{B}$ 的面积分, 上式变为:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}\Delta y=\frac{2e}{\hbar}\iint\boldsymbol{B}\cdot\mathrm{d}S=\frac{2e}{\hbar}B_x(2\lambda+2a)\Delta y$$

即
$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{2e\Lambda}{\hbar}B_x\quad(\Lambda=2\lambda+2a)\tag{8-27a}$$

这里 Λ 为磁场存在的宽度, 如果在 x, y 方向同时存在非零磁场, 则对称有:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=-\frac{2e\Lambda}{\hbar}B_y\tag{8-27b}$$

两式可合写为

$$\nabla\varphi=\frac{2\mathrm{e}\Lambda}{\hbar}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{n}\tag{8-11c}$$

这里 $\boldsymbol{n}$ 为结平面法线方向, (8-11c)称为约瑟夫森相位－磁场方程.

对(8-11c)两边取散度, 还可导出约瑟夫森相位差运动方程:

$$\nabla^2\varphi-\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}=\frac{1}{\lambda_{\mathrm{J}}^2}\sin\varphi\tag{8-11d}$$

这里 $\lambda_{\mathrm{J}}=\left(\frac{\hbar}{2\mu_0 e\Lambda j_{\mathrm{c}}}\right)^{1/2}$ 为约瑟夫森结的磁场穿透深度, 数量级为 0.1mm. 至此, 我们得到了完整的约瑟夫森方程:

$$\begin{cases} j_{\mathrm{s}}=j_{\mathrm{c}}\sin\varphi \\ \dfrac{\partial\varphi}{\partial t}=\dfrac{2eV}{\hbar} \\ \nabla\varphi=\dfrac{2\mathrm{e}\Lambda}{\hbar}\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{n} \\ \nabla^2\varphi-\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}=\dfrac{1}{\lambda_{\mathrm{J}}^2}\sin\varphi \end{cases}\tag{8-11}$$

2. 超导量子衍射现象

由(8 - 27a)得出

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{2e\Lambda}{\hbar} B_x = \frac{2e\Lambda}{\hbar} B_0$$

积分后

$$\varphi(y) = \frac{2e\Lambda B_0}{\hbar} y + \varphi_0 \tag{8 - 28}$$

令

$$k = \frac{2e\Lambda B_0}{\hbar} = \frac{2\pi\Lambda d B_0}{\frac{\pi\hbar}{e} d} = \frac{2\pi\Phi_J}{\alpha\phi_0} \tag{8 - 29}$$

根据图 8-18, Φ_J 是穿过结区的总磁通(我们一般称隧道结的势垒区为结区). 将(8 - 28)代入(8 - 11a)得到约瑟夫森电流:

$$\begin{aligned} j_s(y) &= j_c \sin\varphi \\ &= j_c \sin(ky + \varphi_0) \end{aligned} \tag{8 - 30}$$

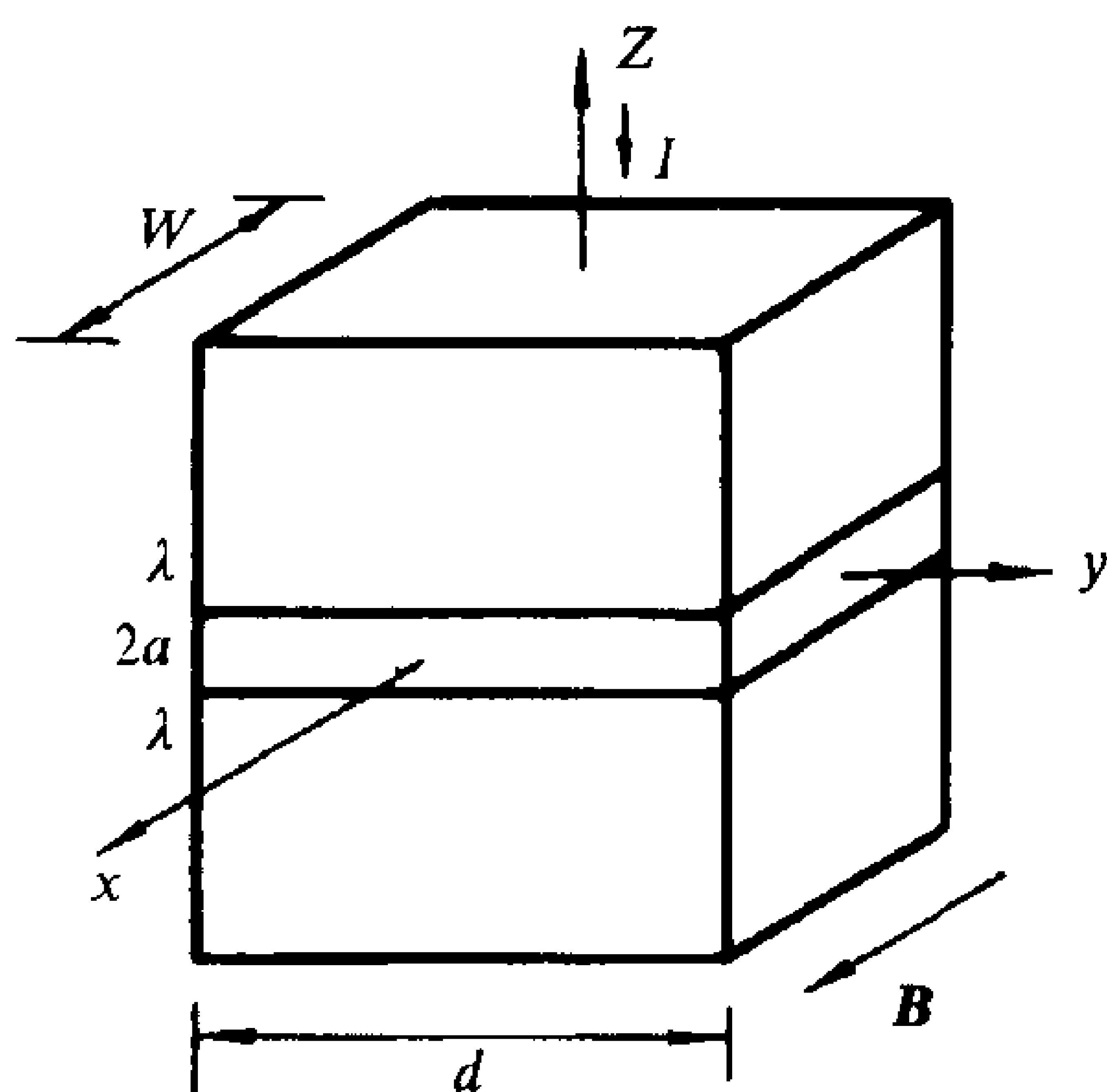


图 8-19 约瑟夫森结 B 沿 x 方向

在实验中我们往往记录的是总电流 I_s 而不是电流密度 j_s, 即测量结果取决于 j_s 在结区各点的值, 因此电流 I 的大小依赖于 j_s 在结区各点的相位 φ.

我们假设结区及两侧超导体材料各自都是均匀的, 由(8 - 30)看出: 由于外磁场的存在, j_s 分布依赖于空间坐标 y, 呈现正弦函数周期振荡. 流经结的总电流为

$$I_s(B)=\int_{-d/2}^{d/2}\int_{-w/2}^{w/2} j_s(y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$=w j_c\int_{-d/2}^{d/2}\sin(ky+\varphi_0)\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{w j_c}{k}\left[\cos\left(\frac{kd}{2}+\varphi_0\right)-\cos\left(\frac{kd}{2}-\varphi_0\right)\right]$$

$$=\frac{2w j_c}{k}\sin\frac{kd}{2}\sin\varphi_0 .$$

利用(8－29)式 $k=\dfrac{2\pi\Phi_J}{d\phi_0}$，令结区面积 $wd\equiv S$，零场时总监界电流 $j_cS=I_{co}$. 则

$$I_s(B)=I_{co}\frac{\sin\left(\dfrac{\pi\Phi_J}{\phi_0}\right)}{(\pi\Phi_J)/\phi_0}\sin\varphi_0 \qquad (8-31)$$

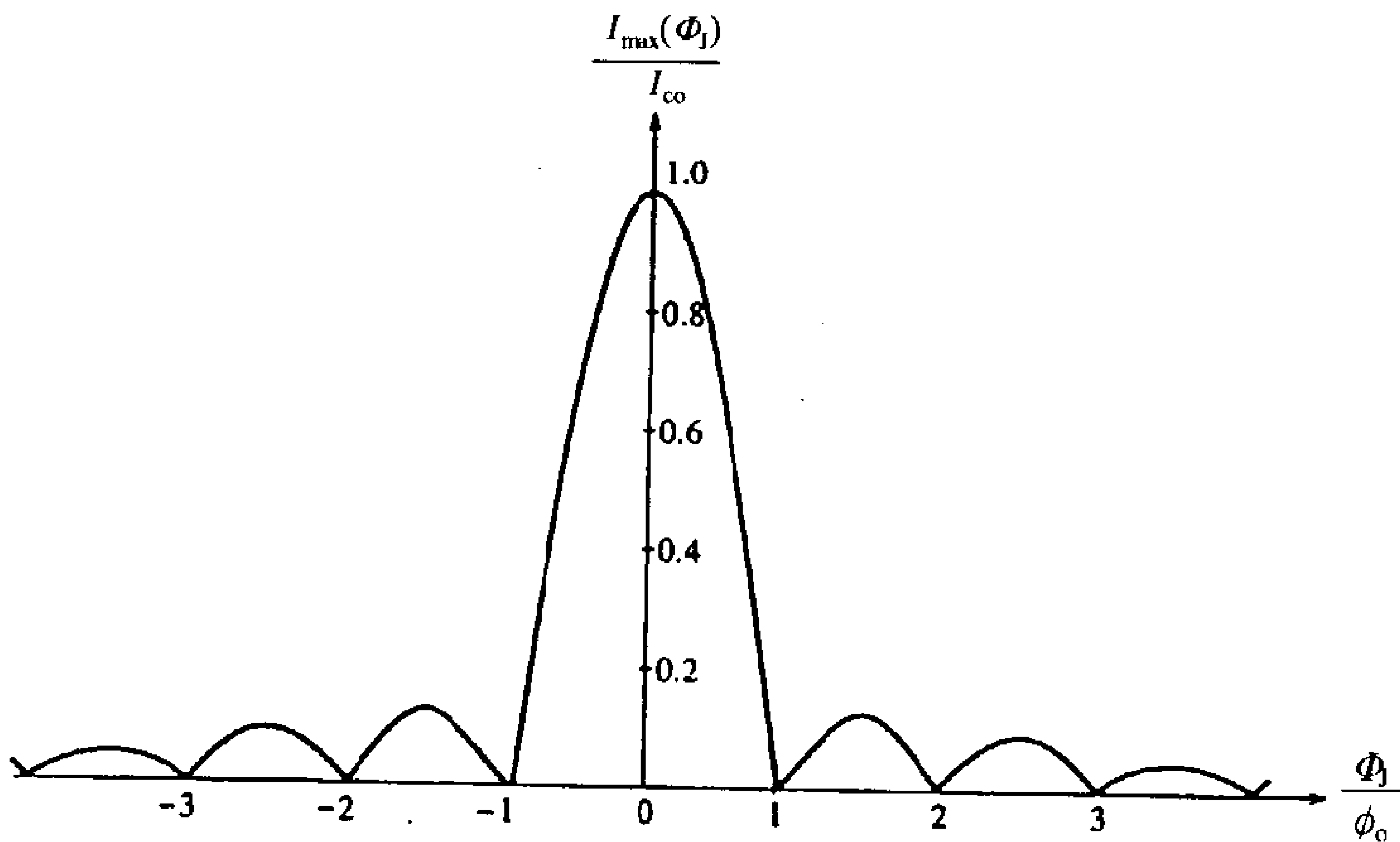


图 8-20 约瑟夫森结最大电流与结区磁通量的关系

当 $\sin\varphi_0 = 1$ 时，电流极大值

$$I_{s\ \max}(B) = I_{c0}\left|\frac{\sin\left(\frac{\pi\,\Phi_J}{\phi_0}\right)}{(\pi\,\Phi_J)/\phi_0}\right| \tag{8-32}$$

这说明最大超导电流对外加磁场的依赖关系与光学中夫琅禾费单缝衍射公式类似，这里的绝缘层势垒相当于光学实验中的狭缝，由于库柏对的波动性和贯穿结区的电流相位相干性产生了宏观的量子衍射现象. 如图 8-20 所示.

为了更好理解图 8-20，我们分析当结区通过不同磁通 $\Phi_J = B_0 S$ 时，结区的电流分布（图 8-21）.

图 8-21 用平行排列的箭头表示电流密度 $j_s(y)$ 在结区的分布，箭头的指向表示电流方向，长短表示电流大小.

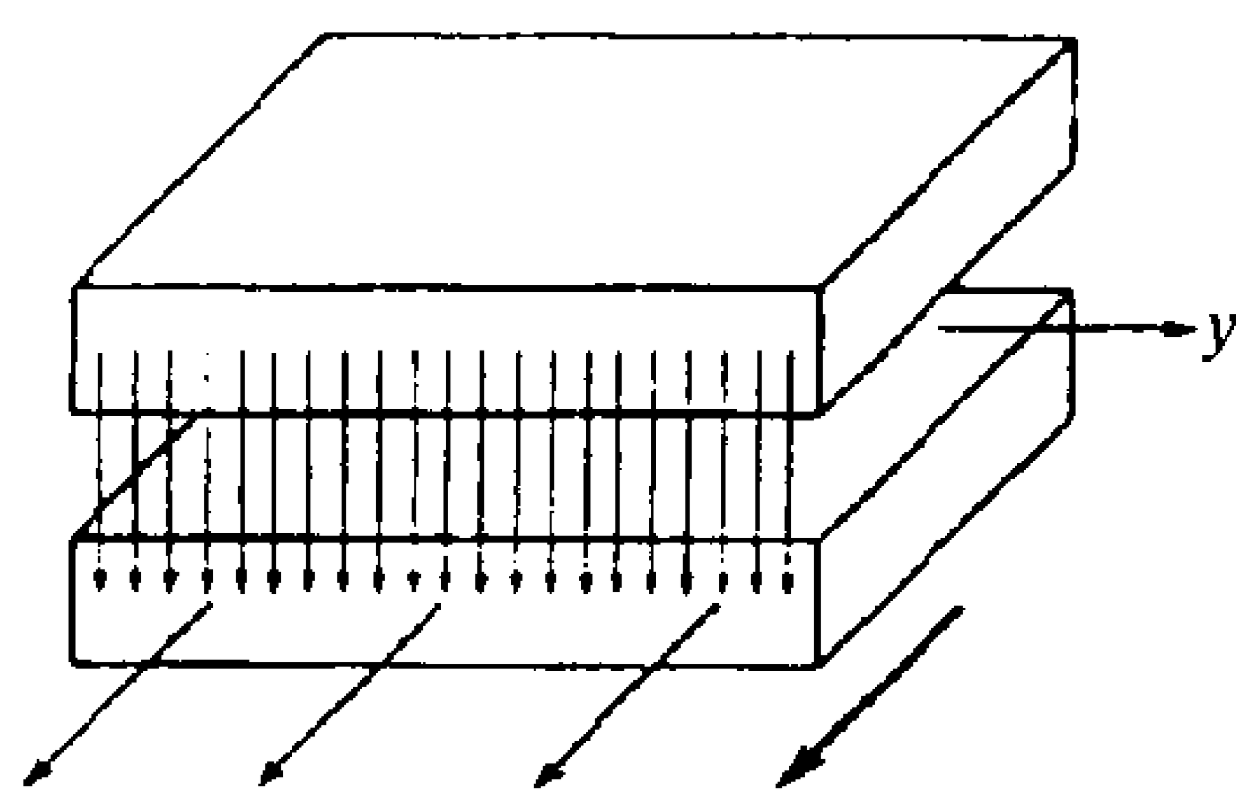
图(a)表示磁通量 $\Phi_J = 0$，$j_s(y) = j_c$，电流密度在整个结平面中大小相等方向相同，因此对总电流 $I_s(B)$ 贡献是相互加强的，此时 $I_{s\ \max} = I_{c0} = j_c S$，等于总临界电流值，对应图 8-20 衍射图样中心最高点.

图(b)表示外加磁通量 $\Phi_J = 1/2\ \phi_0$. 相位差沿结变化 $\varphi(y) = \dfrac{\pi y}{d} + \varphi_0$，由 $\varphi\left(\dfrac{d}{2}\right) - \varphi\left(-\dfrac{d}{2}\right) = \pi$ 知整个隧道结分布有半个波长的电流变化，显然总的最大电流 $I_{s\ \max}$ 要比无磁通的情况要小些.

图(c) $\Phi_J = \phi_0$，$j_s(y)$ 在结中形成一个完整周期的变化，电流密度向上与向下的区域贡献完全抵消，故总电流为零. 此图对应衍射图样中第一个零点.

图(d) $\Phi_J = 3/2\ \phi_0$，$j_s(y)$ 在结中形成三个半波分布，其中两个彼此抵消，总电流中只有一个半波的贡献，故总电流 $I_{s\max}$ 比(b)图又下降一些.

总结以上讨论，当 $\Phi_J = n\,\phi_0$ 时，形成 n 个全波长分布，此时



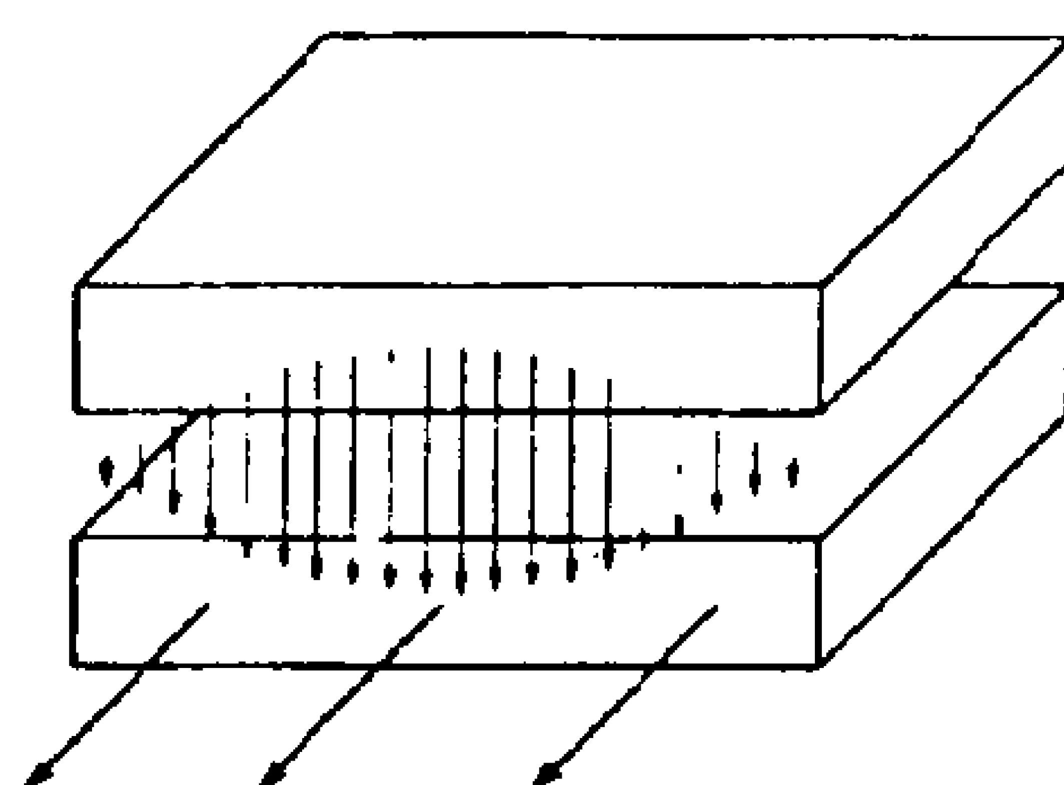
$\Phi_J = 0$

$\varphi = \varphi_0$

$\varphi\left(\frac{d}{2}\right) - \varphi\left(-\frac{d}{2}\right) = 0$

$\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$

(a)



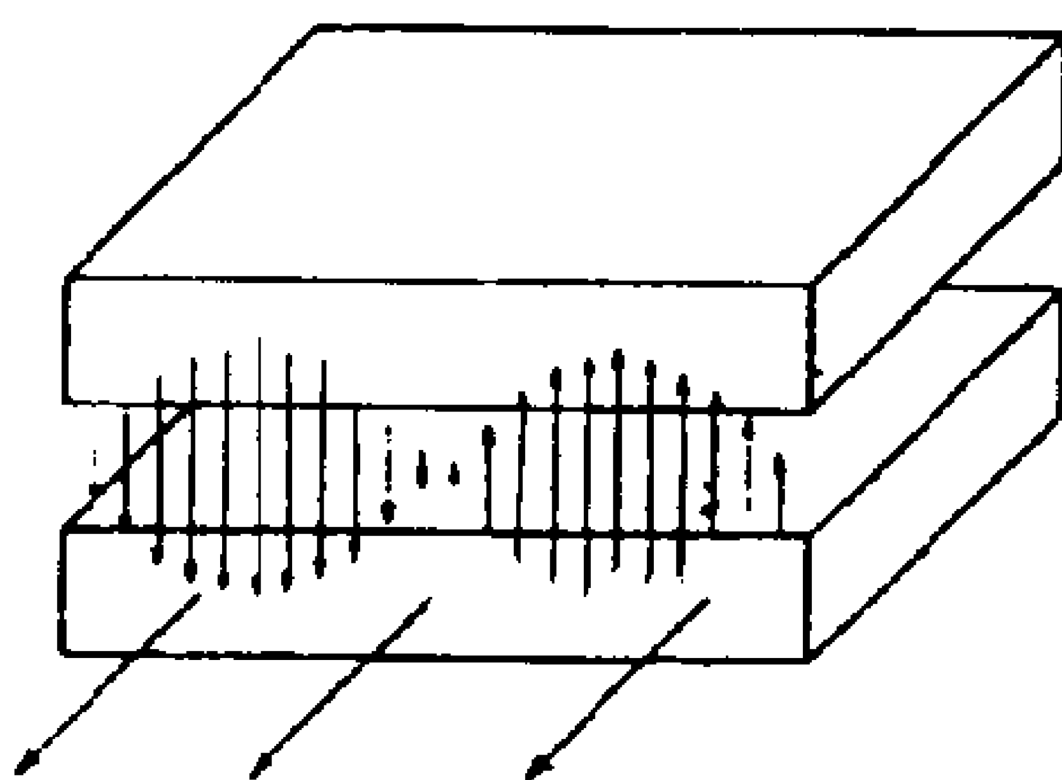
$\Phi_J = 1/2\,\phi_o$

$\varphi = \pi\frac{y}{d} + \varphi_0$

$\varphi\left(\frac{d}{2}\right) - \varphi\left(-\frac{d}{2}\right) = \pi$

$\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$

(b)



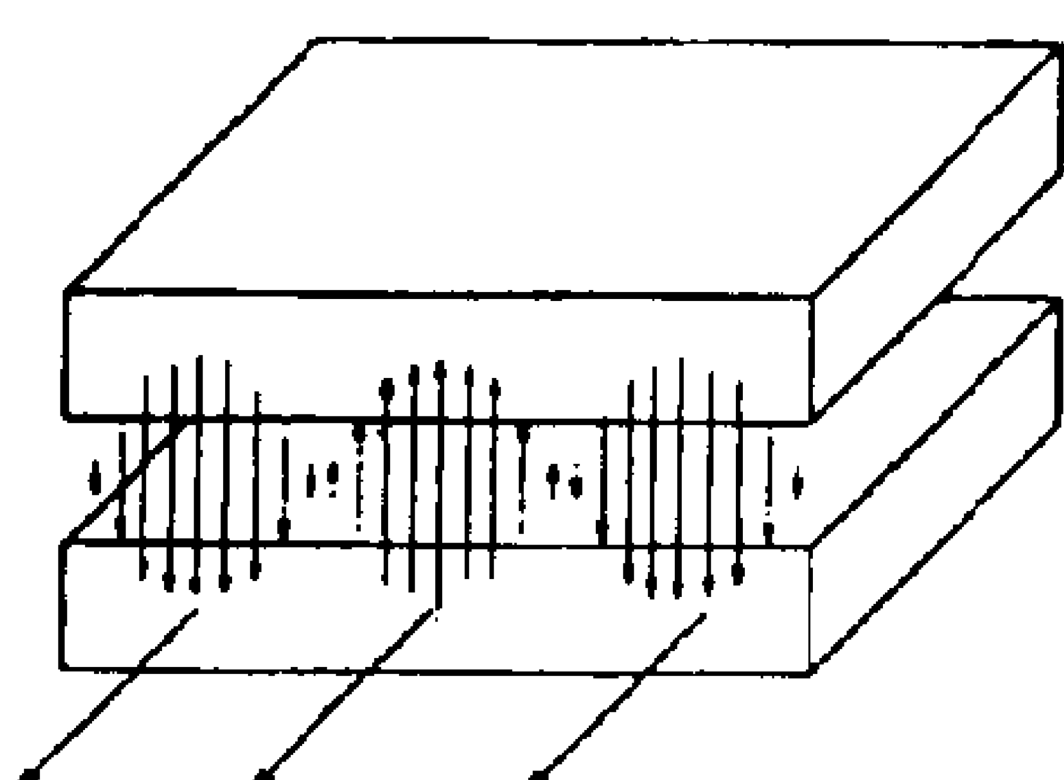
$\Phi_J = \phi_0$

$\varphi = 2\pi\frac{y}{d} + \varphi_0$

$\varphi\left(\frac{d}{2}\right) - \varphi\left(-\frac{d}{2}\right) = 2\pi$

$\varphi_0 = 0$

(c)



$\Phi_J = 3/2\,\phi_0$

$\varphi = 3\pi\frac{y}{d} + \varphi_0$

$\varphi\left(\frac{d}{2}\right) - \varphi\left(-\frac{d}{2}\right) = 3\pi$

$\varphi_0 = -\frac{\pi}{2}$

(d)

图 8-21　磁场对结中电流分布的影响

结平面上可分成 $2n$ 个相等区域，n 个区域 $j_s>0$，n 个区域 $j_s<0$，对总电流贡献彼此抵消，$I_{s\max}(n\phi_0)=0$．当 $\Phi_J=(n+1/2)\phi_0$ 时，对总电流有贡献的区域仅占结平面的 $1/(2n+1)$，其他区域也都相互抵消了．因未被抵消的半波长随 n 增大而减小，故形成的极值点也随 n 增大而递减．所以形成图 8-20 中的图案．

3. 自感应电流台阶

前面讲过，当约瑟夫森隧道结加有直流偏压时，将发生交流约瑟夫森效应，产生 $\omega_J=\dfrac{2eV_n}{\hbar}$ 的高频振荡电流，这使约瑟夫森结可以作为一个有用的微波源．但由于所有弱连接结阻抗很低，大约为 1 Ω 或更小，这意味着弱连接结与外电路阻抗很不匹配．因而微波发射功率很低，一般仅有 10^{-11} W．如果在结区平面加一磁场，则约瑟夫森电流将受到磁场的空间调制，情形会大大改观．如图 8-21 所示．约瑟夫森电流的振幅在垂直于磁场方向具有驻波的振荡形式，此时隧道结像个谐振腔，如果调节外磁场的大小，使驻波的波长和结的某一谐振模波长匹配时，在结上会引起很大的感应交流电压．约瑟夫森电流受到共振电压的频率调制，从而产生一个急剧上升的零频电流阶梯，如图 8-22 所示，叫自感应电流台阶，这一现象是菲斯克(Fiske) 1964 年首先观测到的，又称菲斯克台阶．

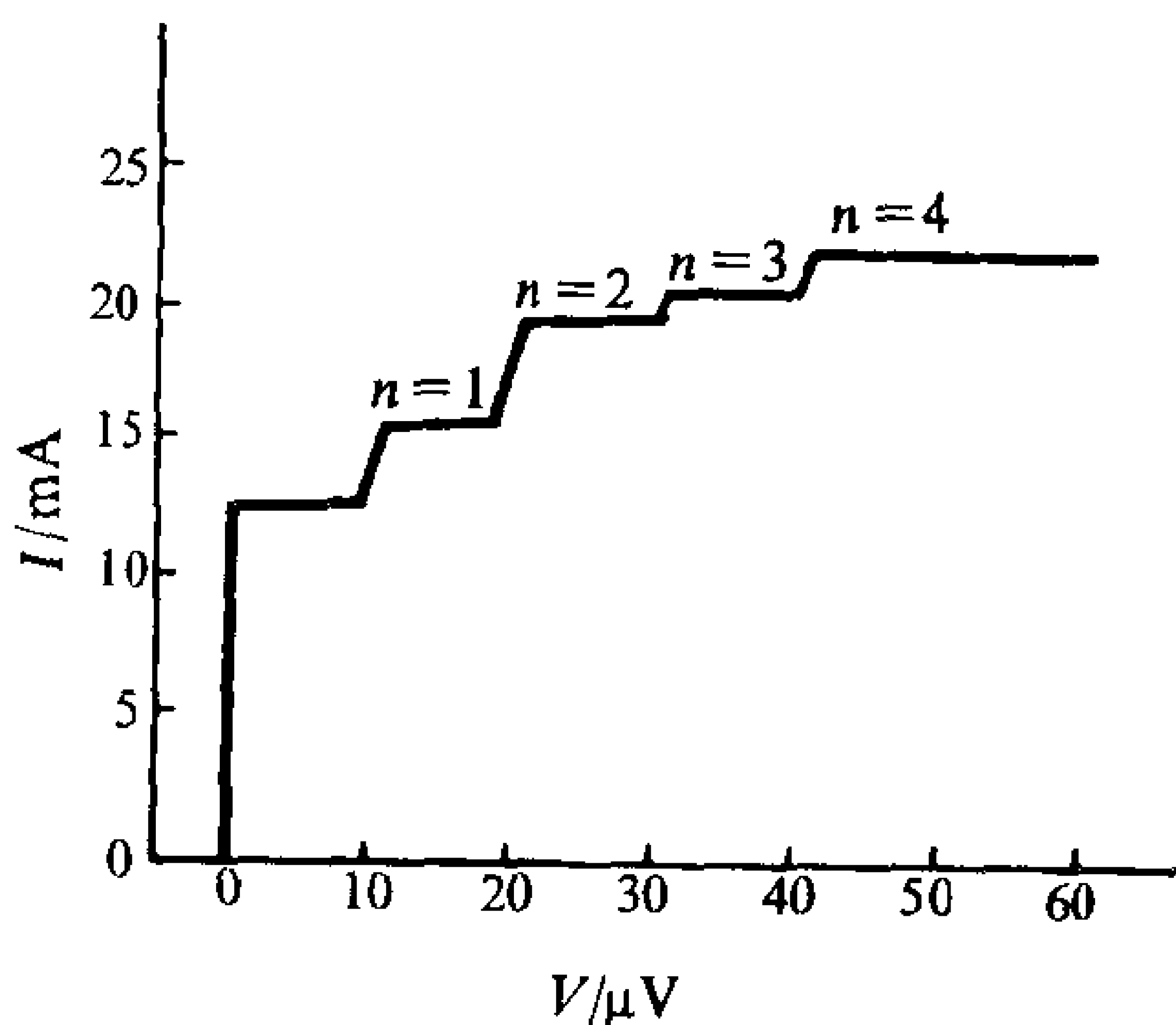


图 8-22　自感应电流台阶
Sn-Sn 结 (T=1.2 K　1.910^{-4} T)

以上我们介绍了约瑟夫森电流的微波感应台阶、自感应台阶以及超导量子衍射现象，通过对这些宏

观量子现象的分析，我们认识了约瑟夫森电流服从的基本规律及基本特征，这是认识弱连接超导体特性的关键.

§8-6　超导量子干涉仪(SQUID)

超导量子干涉仪 SQUID (superconducting quantum interference device) 是磁通量的极灵敏的探测器，也是约瑟夫森效应的重要应用. 它由两个恒等分立的约瑟夫森结用超导线并联而成. 系统超导态用一宏观波函数 $\psi(\boldsymbol{r})=\sqrt{n_s}\,e^{i\varphi}$ 描写，由波函数的物理意义知 $\psi(\boldsymbol{r})$ 必须是 $\boldsymbol{r}$ 的单值函数.

在 $T<T_c$ 后，垂直于环面施加一外磁场，磁通密度的增加在环路内感生一表面环流 I_s(假设电感 $L=0$). 当双结超导环在直流偏置下工作时，通过两结的传输电流 I_a, I_b 将与 I_s 叠加，于是通过两结的电流分别是

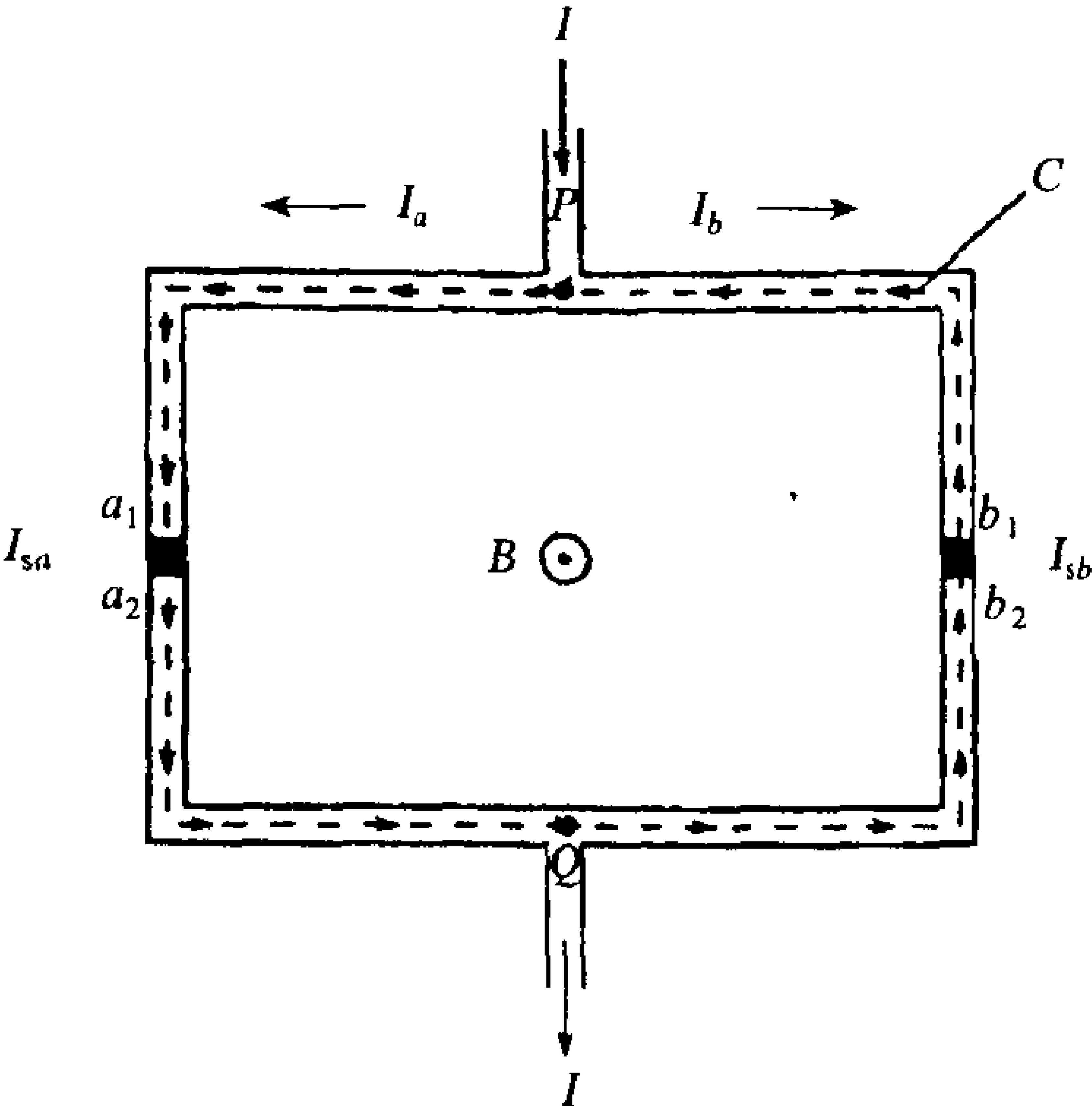


图 8-23　SQUID 结构示意图虚线表示积分路径 C

$$I_{sa}=I_a+I_s \qquad I_{sb}=I_b-I_s$$

因此总电流
$$I=I_{sa}+I_{sb}=I_a+I_b \tag{8-33}$$

其中 $I_{sa}=I_{ac}\sin\varphi_a$, $I_{sb}=I_{bc}\sin\varphi_b$ 由约瑟夫森方程(8-11a)决定. 尽管流经结区的电流很小,被限制在 I_{ac}、I_{bc} 以内,但由上式决定的跨结相位差 φ_a,φ_b 可以是相当大的.

为了揭示 SQUID 的工作原理,我们仍利用 GL 方程(4-18),相位的空间变化与磁场和电流的关系是

$$\nabla\varphi=\frac{e^*}{\hbar}\left[\boldsymbol{A}+\frac{m^*}{e^{*2}|\psi|^2}\boldsymbol{j}_s\right] \tag{8-34}$$

将 $\nabla\varphi$ 分别沿 PaQ、PbQ 两路径积分(参看图 8-23),图中 P,Q 为固定两点,由于 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的单值性,故有

$$2\pi n+\int_{PaQ}\nabla\varphi\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\int_{PbQ}\nabla\varphi\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l} \tag{8-35}$$

换句话说,就是沿不同路径积分的总相位差应等于 2π 的整倍数n,才能保证宏观波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在 P,Q 点的单值性. 将(8-34)代入(8-35),只要超导环的尺度不是非常小,总可以把积分路径取在超导体内部 $j_s=0$ 的地方,因此在环的超导通路上 j_s 对积分(8-35)的贡献仅仅来自超导结

$$\varphi_a=\frac{m^*}{\hbar e^*|\psi|^2}\int_{a_1}^{a_2}\boldsymbol{j}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}\ ,\ \varphi_b=\frac{m^*}{\hbar e^*|\psi|^2}\int_{b_1}^{b_2}\boldsymbol{j}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}$$

于是(8-35)变为:

$$2\pi n+\frac{e^*}{\hbar}\int_{PaQ}\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}-\frac{e^*}{\hbar}\int_{PbQ}\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}+\varphi_a-\varphi_b=0$$

第二、三项合写成:

$$\frac{e^*}{\hbar}\oint\boldsymbol{A}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\frac{e^*}{\hbar}\iint\boldsymbol{B}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=\frac{e^*}{\hbar}\Phi$$

这里 Φ 是穿过双结超导环的总磁通，因而环路积分得

$$\varphi_b - \varphi_a = 2\pi n + 2\pi \frac{\Phi}{\phi_0} \tag{8-36}$$

该式表明，超导环中两隧道结的相位差 φ_a、φ_b 之间存在与磁通 Φ 联系的相关性，不再是各自独立的.

为了数学表达简洁，假设两结完全对称，设

$$\varphi_b = \varphi_0 + \pi\left(n + \frac{\Phi}{\phi_0}\right)$$

$$\varphi_a = \varphi_0 - \pi\left(n + \frac{\Phi}{\phi_0}\right)$$

由(8-33)得总电流

$$\begin{aligned} I &= I_c \sin\varphi_a + I_c \sin\varphi_b \\ &= 2I_c \cos\left(\frac{\Phi}{\phi_0}\pi\right)\sin\varphi_0 \end{aligned} \tag{8-37}$$

取 $\sin\varphi_0 = 1$，I 值最大，因此

$$I_{max} = 2I_c \left|\cos\left(\frac{\Phi}{\phi_0}\pi\right)\right| \tag{8-38}$$

显然，总电流最大值是穿过超导环总磁通量 Φ 的周期函数，周期为 ϕ_0. 当 Φ 是 ϕ_0 的整数倍时，电流出现极大值，半奇数倍时，电流极小. 图 8-24 为结电流(8-38)的实验图线，I_{max} 随外磁场变化与相干光源的双缝干涉图样相似，其本质原因在于约瑟夫森电流的相位相干性，即 I_a 与 I_b 之间发生宏观量子干涉效应.

由于超导环包围的磁通量 Φ 比穿过结区的磁通量大得多，因此灵敏度极高，超导环中磁通量只需改变一个磁通量子 ϕ_0，电流就变化一个周期，变化幅值为 $2I_c$，分辨率为 $\Delta B = \frac{\phi_0}{S} \approx 10^{-11}$T.

实验中总电流会受到穿过结区磁通 Φ_J 的影响，根据(8-32)，

I_{max} 表达式 (8－38) 中

$$I_c = I_{c0}\left|\frac{\sin\left(\dfrac{\pi\Phi_J}{\phi_0}\right)}{(\pi\Phi_J)/\phi_0}\right|$$

即双结超导环总电流的干涉图样受到隧道结单孔衍射的调制，如图 8－24(b) 所示，(a) 图为略去衍射效应的干涉图样.

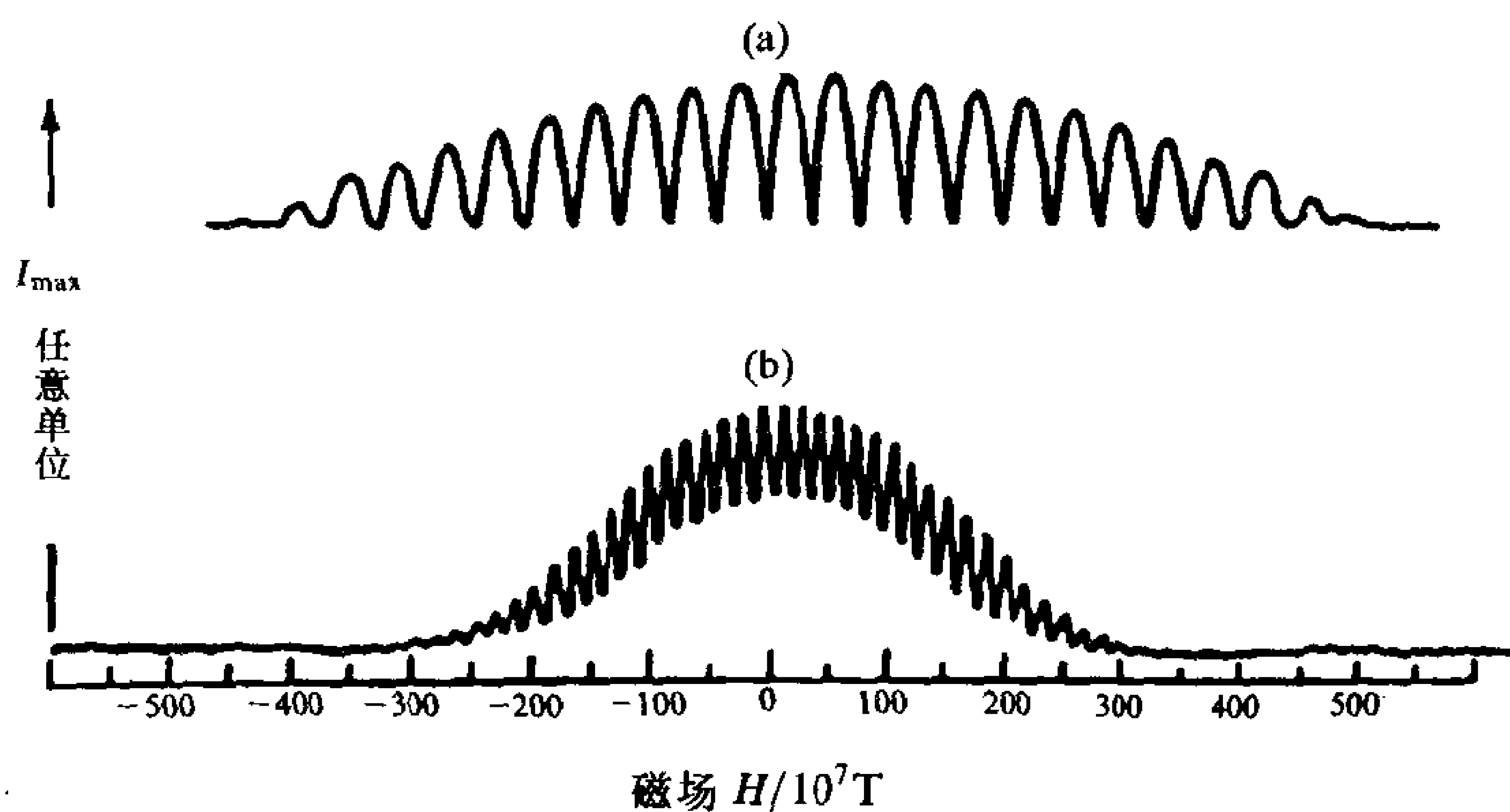


图 8-24 I_{max} (H) 实验曲线

§8-7 高温超导电子学现况

高温氧化物超导体的发现，因成本降低、使用方便以及在诸多方面展现的应用前景和商业价值，使得与超导电子学相关的薄膜工程、约瑟夫森结和 SQUID 等基础器件的研制开发在世界范围内成为激烈竞争的热点并取得不少进展. 又由于高温超导电子器件与某些低噪声半导体器件(例 C-MOS)的工作温区已趋一致，而约瑟夫森器件与半导体器件相比具有速度快、功耗小、高度非线

性、噪声低、工作频带宽的优点,使得超导体-半导体复合元件及混合电路应运而生,并成为今后超导电子学工程中一个重要研究方向.

首先,超导电子学工程的基础是多层薄膜技术.电子束蒸发、直流或射频磁控溅射、脉冲激光淀积(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)等已成功运用于高温超导薄膜的制备.高温超导薄膜技术的发展还包括超薄薄膜、超晶格多层薄膜、约瑟夫森结、大面积薄膜、双面薄膜以及在蓝宝石、Si、GaAs 衬底上制备高温超导薄膜等.与 Bi 系 、Tl 系、Hg 系相比,Y 系比较容易制备出高质量外延薄膜,目前 T_c 已达 90K 以上,转变宽度小于 1K,J_c 达到 $8\times10^6\,A/cm^2$ (77 K, 零场),厚度均匀($< \pm 2.5\%$).超导性能均匀.

其次,高温超导薄膜近年来在制备滤波器、谐振器、延迟线等无源微波器件和高灵敏微型红外探测器方面获得极大成功,某些技术性能指标远远超过同类型的常规器件.多层膜如 YBaCuO / PrBaCuO / YBaCuO、YBaCuO / $SrTiO_3$ / YBaCuO、YBaCuO/LB/YBaCuO 等应用于约瑟夫森器件.SQUID 电路,也取得进展.SQUID 灵敏度不断提高,最高的可达 $9fT/\sqrt{Hz}$ (dc),$24fT/\sqrt{Hz}$ (rf).目前,高温超导微波有源器件的研究尚处于实验研究的起步阶段,但自 1990 年开始,在检测器、混频器、振荡器、参量放大器的研究方面呈现越来越活跃的形势.高温超导集成电路技术正在克服多层膜淀积、微图形制作、布线、超导跨接、非线性有源器件等技术上一系列难题而日趋成熟.

高温超导约瑟夫森结($HTSJ_s$)目前主要有以下五种:

(1)晶界结(GBJ_s);

(2)邻近效应结(PEJ_s);

(3)隧道结(TJ_s);

(4)弱连接结(WLJ_s);

(5)毫微米桥(NB_s)

使用人工绝缘势垒的真正 SIS 型隧道结至今仍没有制备成功的报导. 晶界结是最广泛使用的一种弱连接结,人工晶界结有(a)双晶结(BG-GBJ_s); (b)双外延结(Biepi-GBJ_s); (c)台阶边缘结(SE-GBJ_s).

不同类型 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 人工晶界结的有关参量和基本性质(77K)总结于表 8-1.

表 8-1 不同类型 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 人工结晶界结参数表

类型	方向	角度	衬底材料	$J_c/A\cdot cm^{-2}$	$R_nA/\Omega\cdot cm^2$	$I_cR_n/\mu V$	容限	1/f 噪声	稳定性
BC-GBJ_s—	[100],[001] tilt;[100] twist	10° 45°	$SrTiO_3$,YSZ MgO, $NdGaO_3$	1×10^2— 5×10^3	1×10^{-1}— 1×10^{-7}	10— 300	<±20%	medium	good
SE-GBJ_s	[100]tilt	90°	$SrTiO_3$,MgO $LaAlO_3$, $NdGaO_3$	5×10^2— 8×10^3	3×10^{-2}— 5×10^{-8}	20— 200	>±50%	low	medium
Biepi-GBJ_s	[001]tilt	45°	sapphire, MgO,$SrTiO_3$	10^2 — 3×10^3	8×10^{-9}— 2×10^{-8}	1— 20	>±100%	high	poor

(取自 RUDOLF GROSS 1994)

迄今所有制备成功的约瑟夫森结大都可以用 RSJ 模型(电阻分路结模型)描写,即它们能够用临界电流 I_c、正常电阻 R_n 或 R_nA(正常电阻× 面积)及临界电压 $V_c=I_cR_n$ 来描述特性. 为了得到满意的使用性能,$HTSJ_s$ 应满足以下技术要求:

(1)高的临界电压:根据使用情况,$V_c=(0.1-1)$mV(77K) 是可以接受的,目前 V_c 已高出 100 μV 许多.

(2)足够的临界电流:为了得到足够的信噪比,根据使用要求 $\gamma>10-200$, 等价转换为 $I_c>16-320\mu A$ (77K), 这里 $\gamma=I_c/I_{th}=hI_c/2ek_BT$ 为临界电流与热噪声电流之比.

(3)小的结区尺寸:要求结区尺寸 $w<4\lambda_J$ 以避免"大结"效应,

这里 $\lambda_J=(\hbar/4e\mu_0 J_c\lambda_L)^{1/2}$ 是约瑟夫森穿透深度，λ_L 是伦敦穿透深度．

(4)高的等离子体振荡频率：约瑟夫森结存在着相位相关的电感，它和结电容之间可能形成谐振，振荡频率 $\omega_P=(2eI_c/hC)^{1/2}$，这里 C 为结电容．ω_P 高意味着临界电流密度高，结比容低．

(5)小的低频噪声．

(6)狭窄的结参量容限：狭窄的 I_c 和 R_c 容限对数字电路或用作微波振荡器的列阵结是必要的．低温超导 SIS 结技术中芯片容限已达 ±2% 量级，对 HTS 约瑟夫森结 20% 的 I_c 容限已见报导，这对于大部分应用已经足够．

(7)长期稳定性：对于 HTS 结，长期意指 10 年．

(8)高产额和成品率．

Bi 系、Tl 系、Hg 系的 GBJs 也有制备成功的报导，与 Y 系有类似的特性．Bi 系、Tl 系、Hg 系薄膜不易得到单相，但它们对认识高温超导机理起着重要作用．A.Gupta 等用脉冲激光沉积法制备 Hg-1212 薄膜，$T_{c0}\sim100$ K，$J_c>10^6 \mathrm{A/cm^2}$ 并用于工作温度 110K 的 SQUID．

图 8-25 给出平面垫圈式台阶边缘 GBJs rf-SQUID 结构示意图．方形工作孔面积为 $100\times100\mu m^2$—$300\times300\mu m^2$，为了在围绕工作孔的超导环中形成弱连接结构，预先在衬底上腐蚀出一条宽 2 μm 的道沟槽，然后用脉冲激光外延 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，Y 膜经过此沟槽复盖衬底，于是在沟槽的两个台阶处形成四个相邻的台阶边缘结．这种 rf-SQUID 由 rf 谐振槽路驱动，图 8-26 画出磁通噪声谱，一支谱测于 20MHz 的槽路频率，另一支测于 160MHz，后者的噪声较前者有显著的减弱．

图 8-27 介绍双外延人工 45° 晶界结制作的 dc SQUID 结构图 (Bi-2223[100], [010]//MgO[100]//$SrTiO_3$[100])，它的 RSJ 型 $I-V$ 特性(图 8-28)，以及 $V-\Phi$ 曲线(图 8-29)．

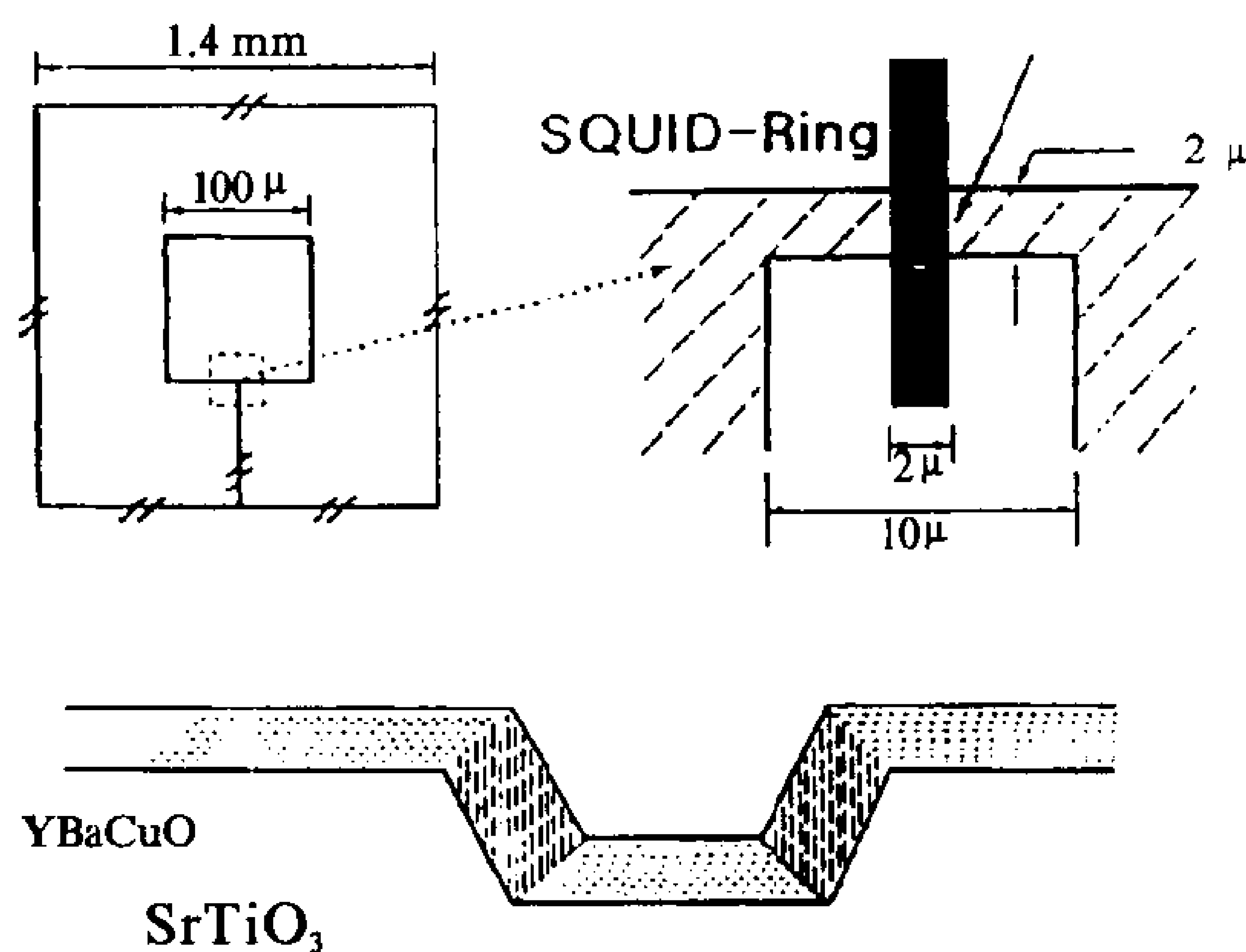


图 8-25　用双台阶边缘结作为弱连接的垫圈式 rf-SQUID

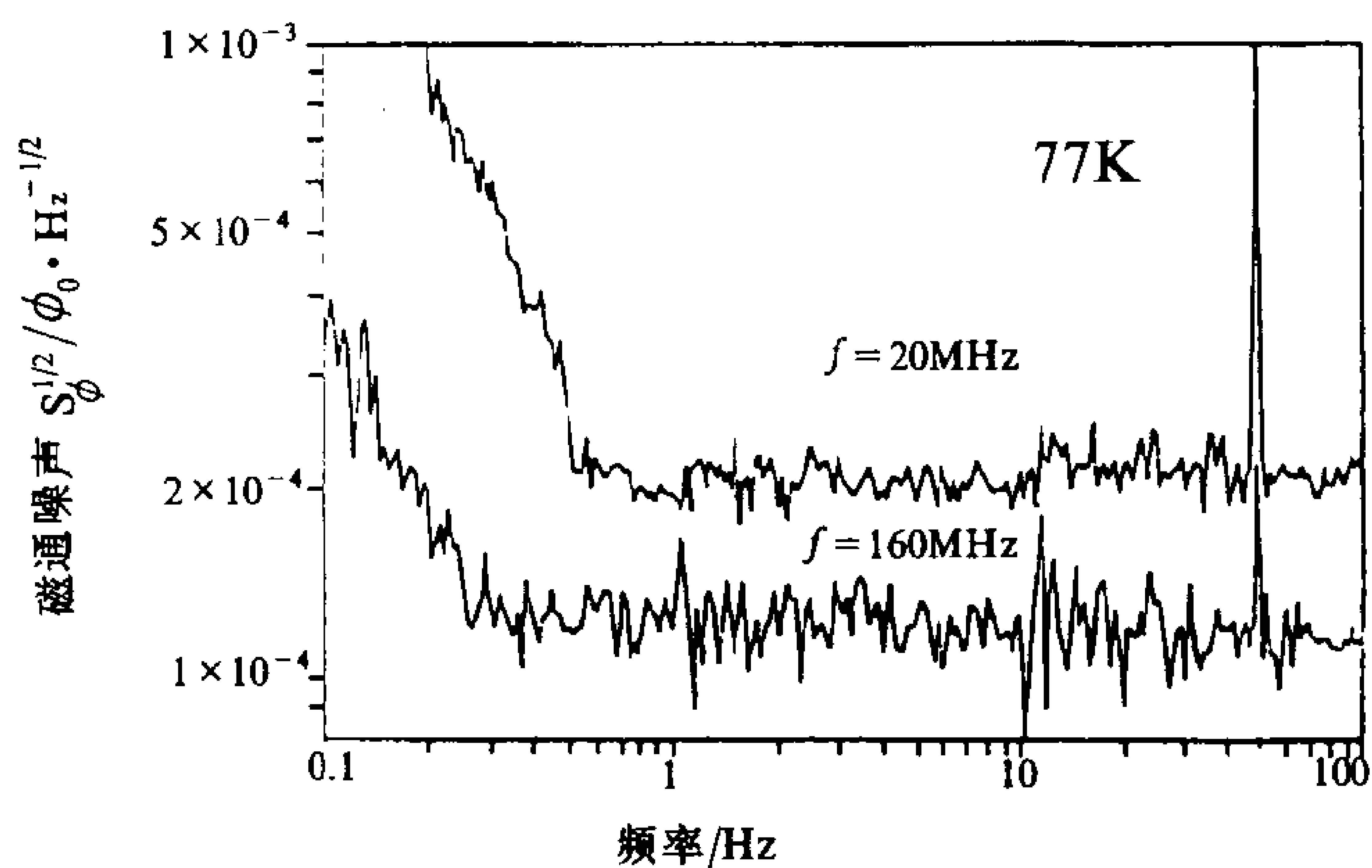


图 8-26　垫圈式 rf-SQUID 的磁通噪声谱(77 K)

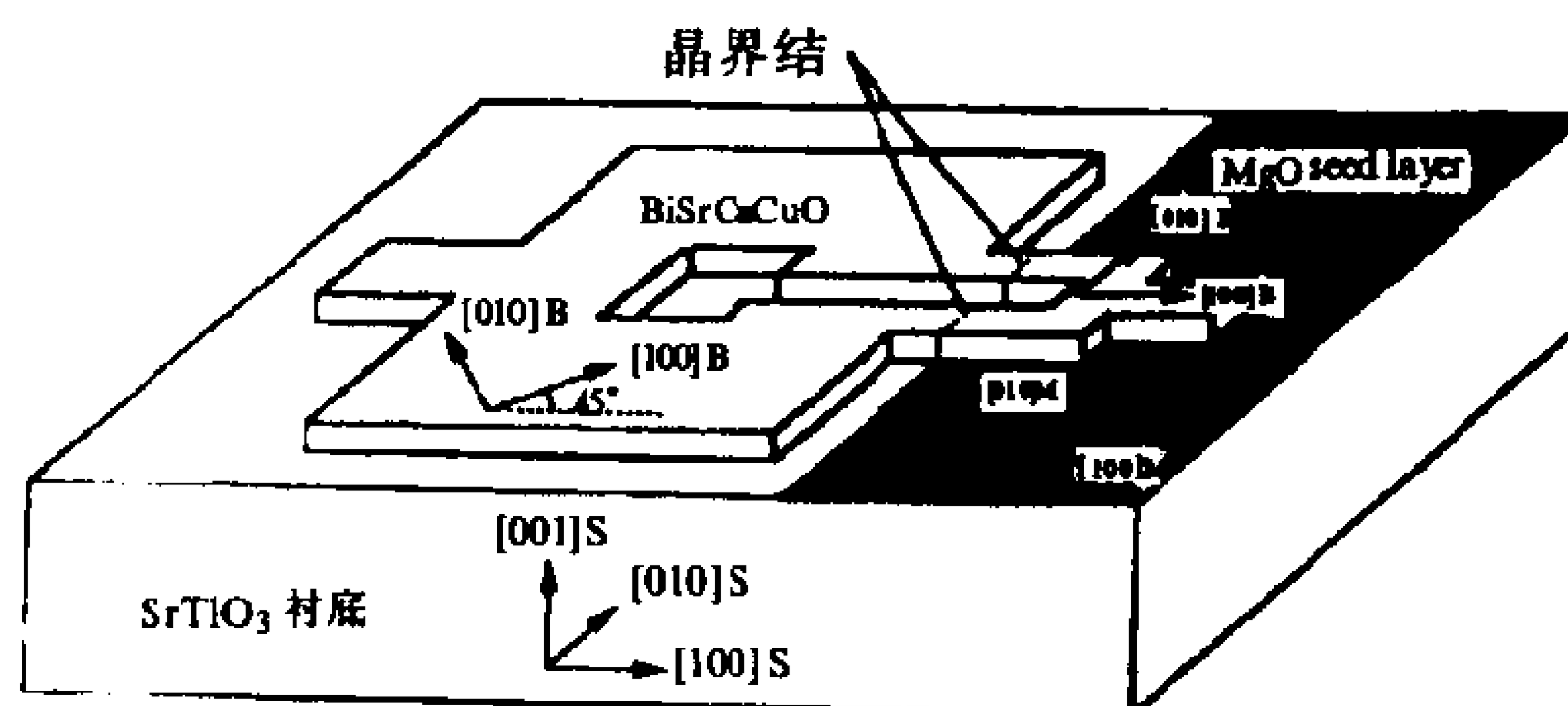


图 8-27　dc SQUID 设计图(双外延 45° 晶界结)

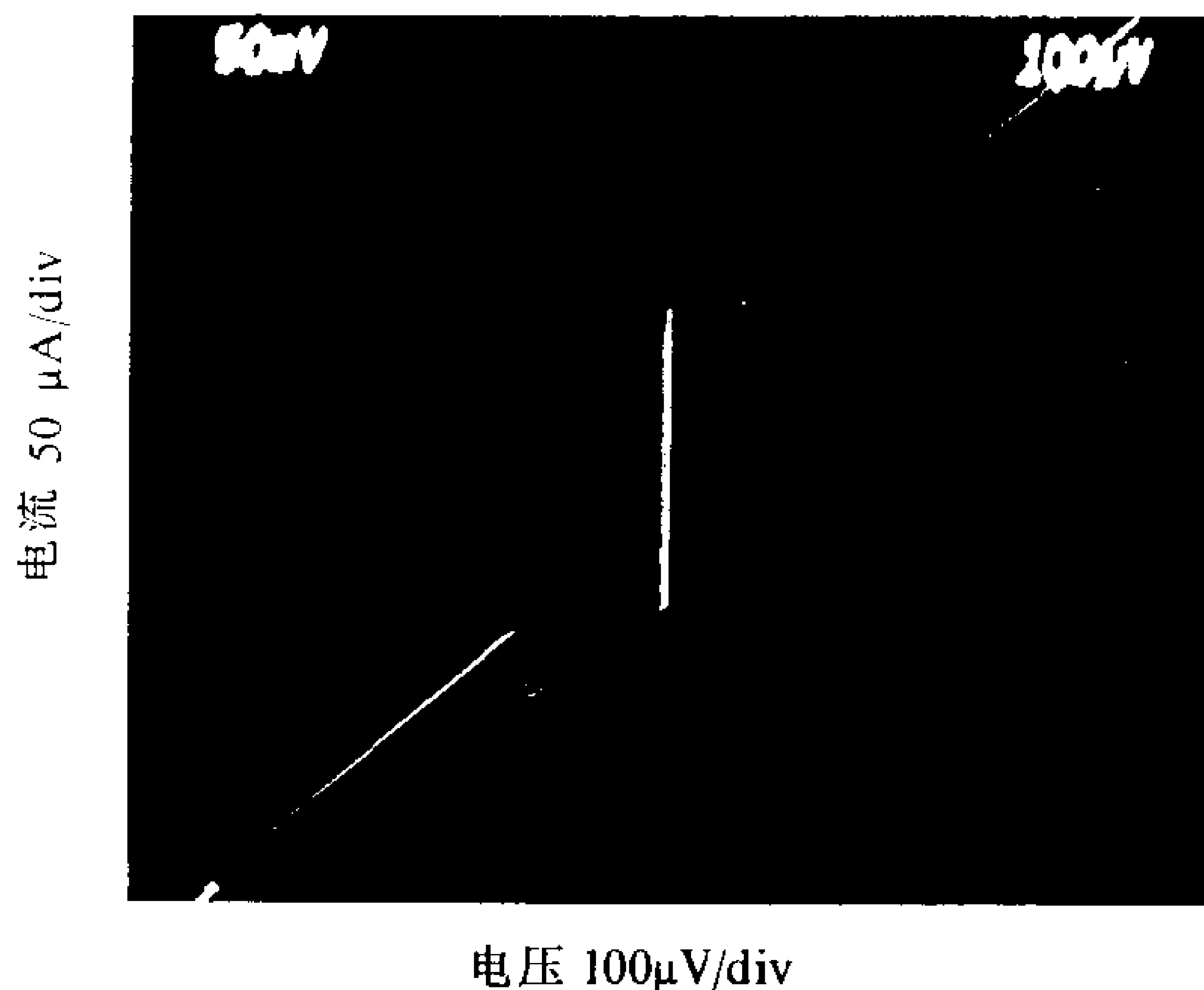


图 8-28 dc SQUID I-V 特性(10 K)

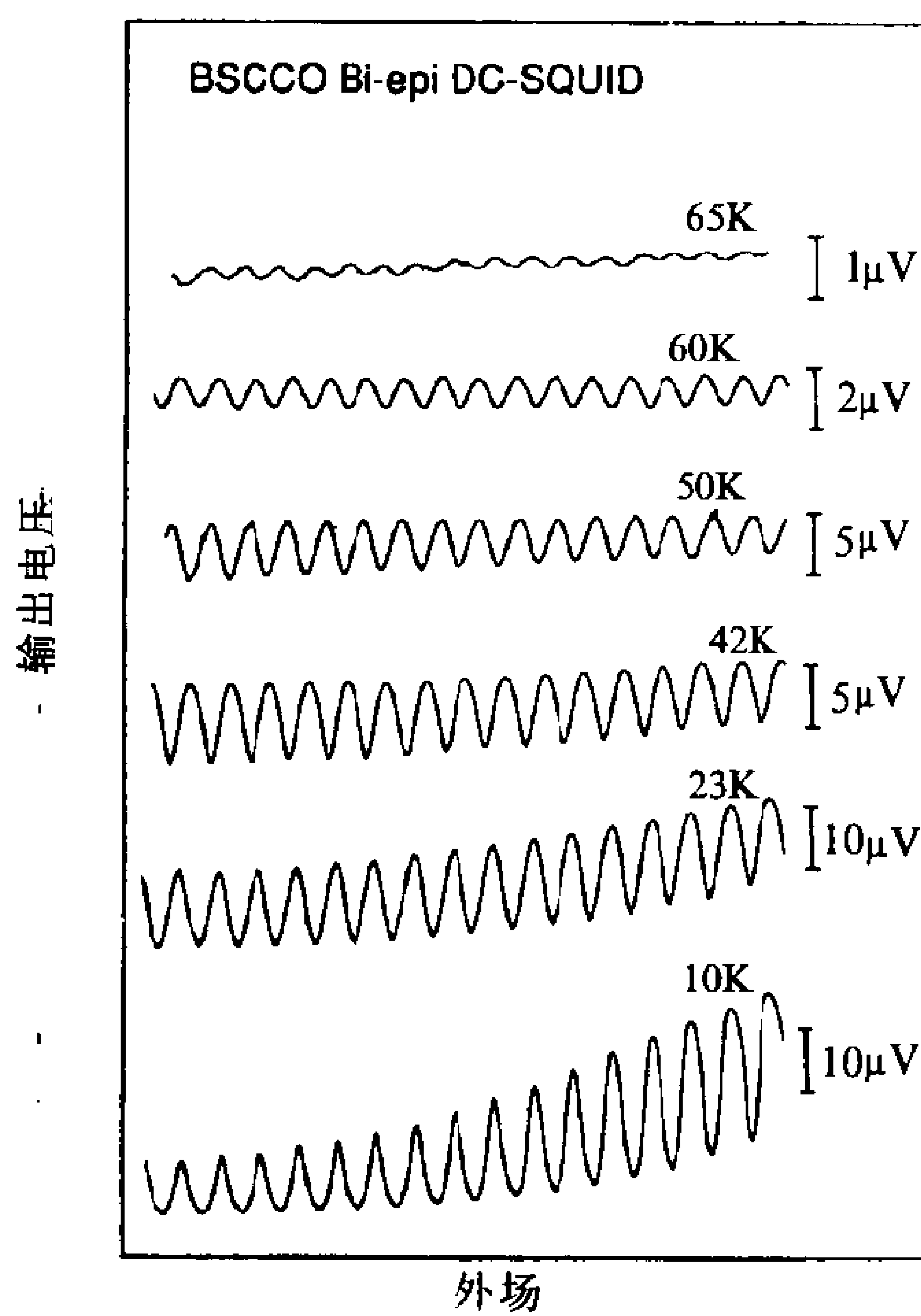


图 8-29 dc SQUID V-Φ曲线(10～65 K)

(取自 T.TAKAMI 1993)

SQUID是最有希望商品化的高温超导器件. 早期SQUID工作孔和弱连接结是使用天然晶界和钻、锯、磨等机械加工方法制成,存在相当严重的低频噪声. 以后采用外延生长薄膜并发展了适宜的微加工图形方法,使SQUID器件进展很快. 目前SQUID的噪声水平($\sim 10^{-31}$J/Hz)已和4.2K商品SQUID的水平($\sim 10^{-32}$ J/Hz)相近,磁通灵敏度和磁场灵敏度在1Hz下分别达$10^{-5} \sim 10^{-6}\ \phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ 及 $24 \sim 40\mathrm{fT}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$,已接近低温SQUID的水平.

第九章　高温超导简介

§9-1　引言

高温超导体有许多令人吃惊的性质. 从发现高温超导现象至今近十年的研究热潮中,在继续寻找更高 T_c 值的新材料的同时,人们正以很大的努力投入到对已有那些奇异特性的理解. 这个课题任务是极重大的. 因为强电子关联效应和强的磁耦合似乎是最要害的部分. 人们必需找出某种确定的方式来修正 BCS 理论甚至朗道-费米液体理论,以便说明这众多的奇异性质. 几十年来曾不断证明在非常广泛的材料中是正确的理论,在高温超导体面前受到了严重的挑战. 这些理论即使可能基本上完整的被保存下来,也一定是更综合的包含电子之间的强相互作用. 另一方面,高温超导体正常态及超导态的性质必定会使人们对固体的认识发生重大的改变.

高温超导材料是迄今被研究过的最复杂的材料中的一种. 需要纯化、均匀化的高质量大单晶,以便研究各向异性的许多本征属性.

我们将抛开发展的先后顺序,重点介绍一些主要的新现象和这些新现象反映出的重要的基本问题. 这些现象和问题已经获得多数研究组的首肯和共识. 可能,或者说我们预期它们将能经受住时间的考验. 由于篇幅所限,不能描写现象和问题的细节,只能强调结果的物理内涵.

值得一提的是,理论物理学家在此期间给予了巨大的关注,发

展了技术和概念，以至可以从某些实验现象预言其他实验结果．但是，理论的进展是步履艰难的，因为必须计入电子的强关联．

本章将不涉及宏观磁通动力学这一十分重要的方面．只限于与超导微观机制相关的现象和问题．

§9-2 中给出晶体结构的简要描述并介绍相图的概貌．

§9-3 和 §9-4 分别介绍正常态和超导态的反常特性．包括电荷涨落和自旋涨落．

以上三节中我们力图把与微观机制相关的实验工作的主要结果包容进来，把基本上取得共识的图象及理解介绍出来．

§9-5 简单描绘一下理论工作进展的状况，有严格解析的，也有数值计算的．当然不能涉及纷繁多彩的各种理论的细节．关于超导机制模型，只选几个做介绍．

§9-6 是本章简要的结束语．

§9-2 高温超导体晶体结构的特点与相图

我们这里不打算全面介绍高温超导体晶体结构的知识．有兴趣的读者可参阅本章文献[1]．我们只以举例的方式介绍高温超导体结构的主要特征．

对于结构的识别是深入研究物理性质的第一步，更是理解机制的前提；而且也为发现和合成新型材料提供线索．结构与超导电性之间的关系决不如人们最初想象那么简单、直接．常用检测手段，如 X 射线、电子衍射、中子衍射等，主要是用来确定平均晶体结构．许多难于精确确定的结构细节，如调制结构、非化学计量配比氧含量、无序分布、孪晶结构以及局域短程序等结构缺陷，不仅影响了平均晶体结构的精确确定，而且往往严重影响着载流子的数目、分布及其输运性质．虽然如此，平均结构的主要特征往往包含许多重要的信息．这些特征包括层状结构、超导结构单元和

蓄电库结构单元的划分、CuO_2 双层(甚至多层)的特殊组合等.不同的结构单元,在影响正常态和超导态的性质上扮演着不同的角色. 下面我们举例加以说明. 选取 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 作为典型代表.因为,对它的研究最广泛而深入. 而且由于它的掺入量易于改变,随着 x 的变动,结构发生四方-正交相变、金属-绝缘相变和正常态-超导态转变等等. 为我们的研究提供了一个好的样品组,使我们能了解这个小家族的全貌(见图 9-1 相图). 不同的超导体有相似的相图.

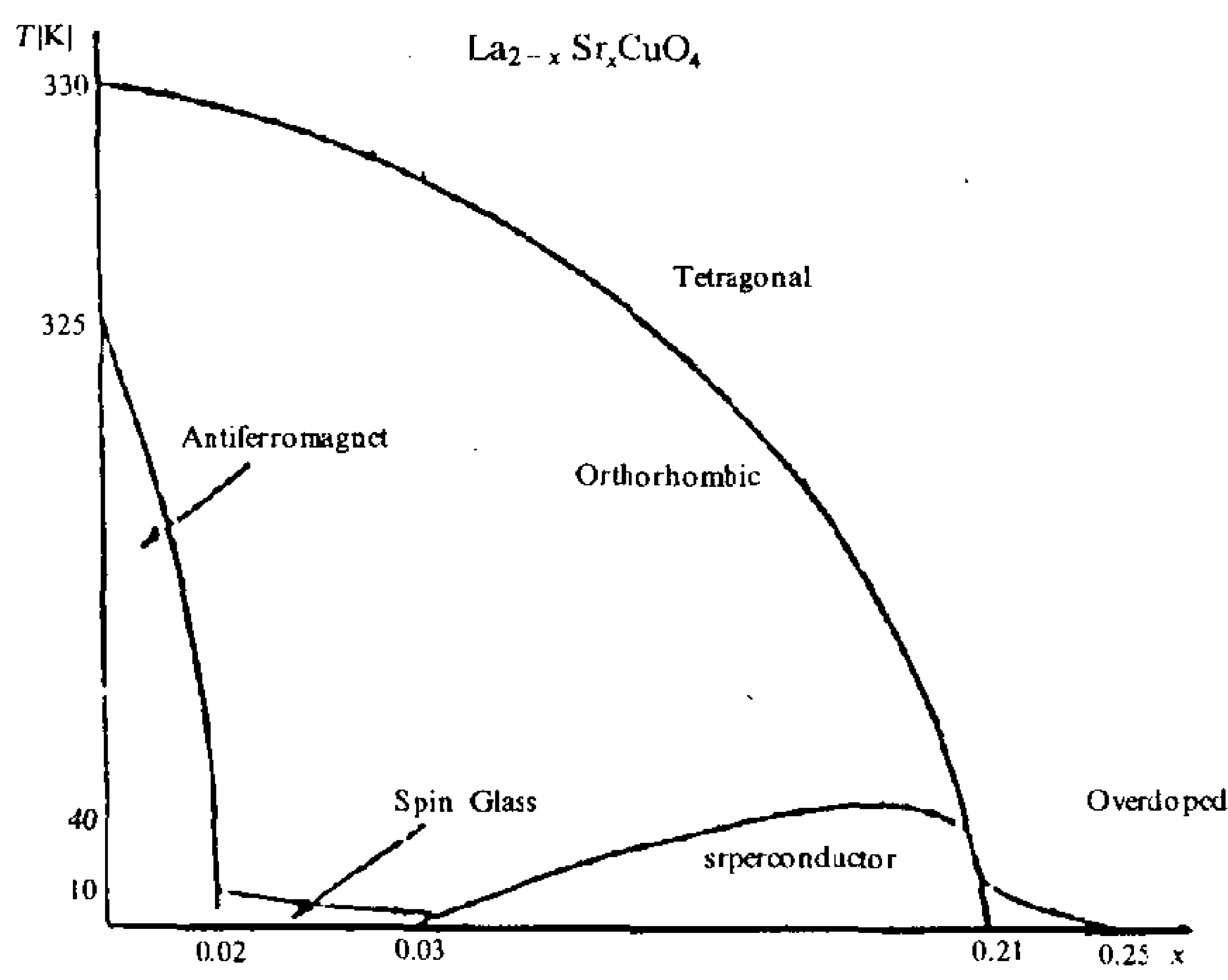


图 9-1 相图

资料来源: G. Shirane, *Physica* B197, 158(1994).

1. 层状结构及两种结构单元

图 9-2 给出的是由高分辨中子衍射数据经峰形拟合法得出的结构示意图.晶体结构具有正交对称性(空间群符号为Pmmm), c 方向的点阵常数约为 a,b 方向的三倍. b 方向的略大于 a 方向的,即 $a=0.38177$nm, $b=0.38836$nm, $c=1.16872$nm. 每个单胞中的一个 Y 原子处在 $+3$ 价态,它与近邻铜氧平面的 8 个最近

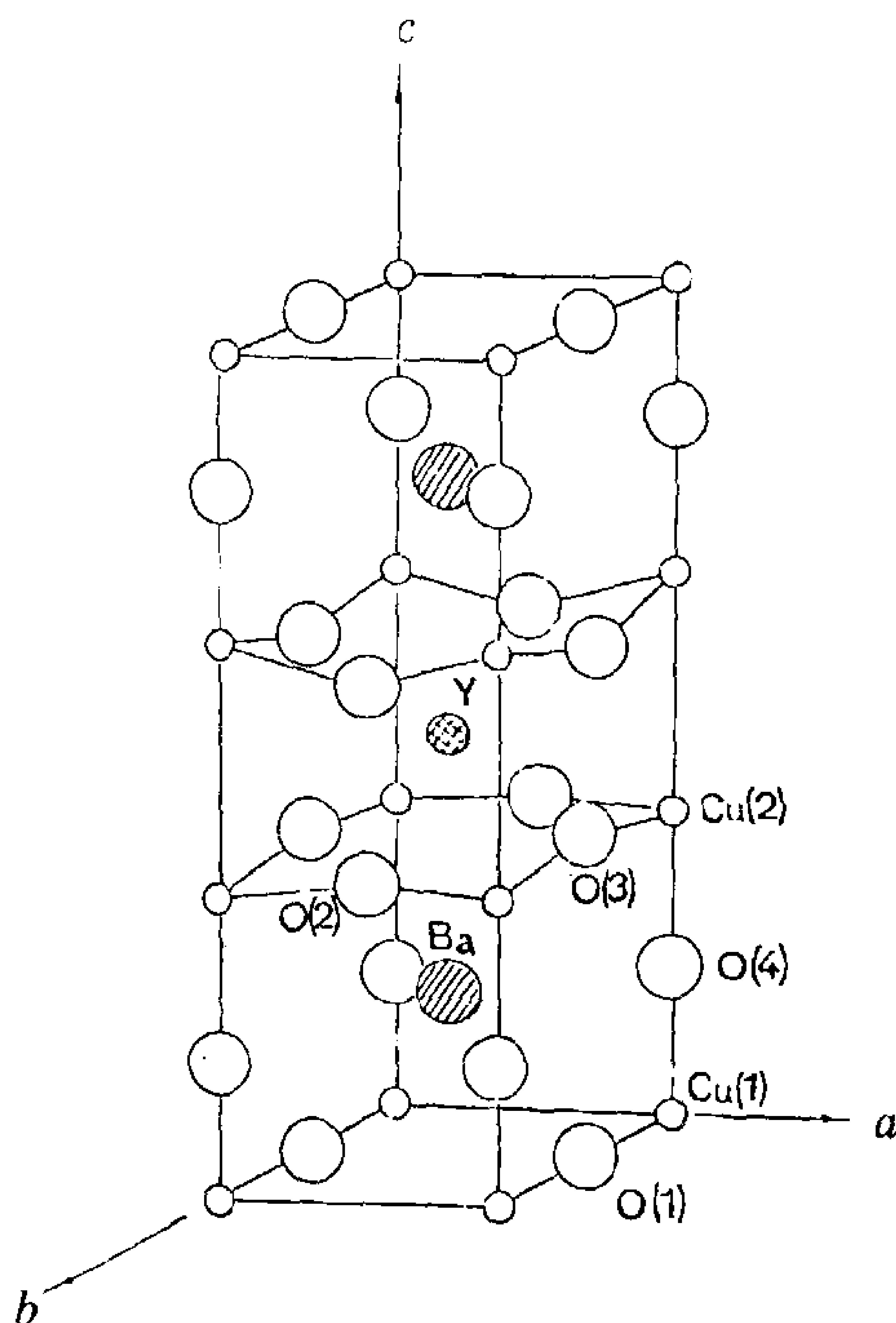


图 9-2 Y_{1237} 结构

邻氧离子形成立方六面体，其排列方式接近密堆积．两个二价 Ba 离子分处于 Y 的上方和下方，每一个 Ba 离子与近邻的十个氧离子形成截角立方八面体．三个二价 Cu 离子分别占据两类位置．一个 Cu 离子在单胞中远离 Y 的位置，与四个近邻氧离子形成 bc 平面内的四边形，称为 Cu(1) 位．另一类位置是两个二价 Cu 离子处在单包中 Y 近邻的铜氧平面上，称为 Cu(2) 位，各与 5 个氧离子形成金字塔形多面体．单包中含量最多的 7 个氧离子分别占据四种不等价位，如图 9-2 中所示的 O(1)、O(2)、O(3) 和 O(4)．O(1) 与 Cu(1) 形成一维链．注意，沿 a 方向两个 Cu(1) 之间的位置处没有氧离子占据（这个位置称为 O(5)）．实验表明，O(1) 位

的氧很容易进出，它的逸出对应着 δ 的增加(即氧含量的减少)．O(2), O(3) 是 Y 离子周围的配位氧离子，又和 O(4) 一起构成 Cu(2) 的配位金字塔，O(2),O(3) 处在金字塔的底面位，以共点形式连接成平行于 ab 面的 CuO 层．为了从图 9-2 中看出化学计量比 1237，要考虑近邻单胞共享．图中实线绘出的长方柱，8 个顶角位是 8 个 Cu(1)，每个 Cu(1) 由 8 个单胞共享，这个单胞对每个 Cu(1) 只享有 1/8(称为权重是1/8),8 个 1/8 等于 1，即每个单胞有一个 Cu(1). 相似的有，Cu(2) 处在棱位，权重为 $1/4, 8 \times 1/4 = 2$，即每个单胞含两个 Cu(2). 氧原子 O(2),O(3) 均处在柱体的面上，权重为 $1/2, 8 \times 1/2 = 4$，即每个单胞两个 O(2) 两个 O(3). O(1) 在棱位，权重为 $1/4, 4 \times 1/4 = 1$，即每个单胞一个 O(1). O(4) 也在棱位，$8 \times 1/4 = 2$，即每个单胞两个 O(4). 每个单胞共 7 个氧．连同柱体内的一个 Y 两个 Ba，权重都是 1，这就给出了化学计量比 $YBa_2Cu_3O_7$． 常用说法"CuO_2 层"，其化学组分是 Cu(2)O(2)O(3). 严格的说，这一层的各个离子并不严格共面，Cu(2) 离子比 O(2)O(3) 更远离 Y 层，向 Cu(1) 方向偏移 0.025nm，形成 O(3)－Cu(2)－O(3) 的键角为 163°．Cu(2)－O(3) 的键长为 0.194nm. 表9-1 中列出了 Cu－O 键长的数据．可以看出，最长的键是 Cu(2)－O(4)，最短的键是 Cu(1)－O(4). Cu(2)－O(4) 的键长比 CuO_2 层内的键长 Cu(2)－O(2), Cu(2)－O(3) 大出约 19%，表明了晶体结构的层状特征．这里所谓层状结构是指 CuO_2－Y－CuO_2 层(又简称 CuO_2 双层)与其它部分间的耦合较弱，平行层面方向与垂直平面方向的性质差异较大．通常把 CuO_2 双层称为超导结构单元．单胞中的余下部分，称为蓄电库结构单元(又称蓄电库层)，它包括 BaO 层及 CuO 链，其主要部分是 Cu(1) 及其配位氧 O(1)O(4) 沿 b 方向构成的准一维链．定性的划分这两种结构单元，是综合了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系物性的各向异性及能带计算的结果而得到的．在高温超导铜氧化物家族中，CuO_2 层不只是单胞中都有的

组分，也是决定超导电性的主要部件，其上的载流子适当浓度是出现超导电性的必要条件之一．蓄电库层的作用是可以调节 CuO_2 层载流子的数目．这层中的准一维链的化学配比组分是 CuO_3，即 $Cu(1)O(1)O(4)_2$，是沿 b 方向的周期性单元．经过研究已经认识到，它并不是如早期猜想的那样是个决定 90 K 超导的关键要素．它的完整性，没有空链和断链，是使得 CuO_2 层达到最佳载流子浓度的条件．最佳载流子浓度是相图中对应最高超导转变温度 T_c 的 CuO_2 层上的载流子浓度．在实际晶体中 CuO 链往往是不完整的，O(1) 部分缺位而发生断链．对应着 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中的 $\delta \neq 0$. O(1) 位上的氧很容易逸出或进入样品，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中的氧含量可在 6.0～7.0 之间连续变化．当氧含量在 6.4～7.0 的范围时，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 为正交超导相，T_c 随氧含量减少而单调下降．当氧含量处于 6.4～6.0 之间时，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 为不超导的四方相．关于氧含量与载流子浓度及超导电性之间的关系，在后面还有介绍．这里只是强调伴随氧含量变化有结构变化发生．这一点曾使人猜想超导电性的起源，即从结构不稳定性来探察高温超导机制．现已认识到，它无法解释 T_c 高的原因．要回答高温超导的机制问题，需要面对正常态、超导态的诸多反常，提供一个统一的图象．

表 9-1　Y_{1237} 的 CuO 键长

Cu(1)—O(1)	0.194 nm
Cu(1)—O(4)	0.182 nm
Cu(2)—O(2,3)	0.194 nm
Cu(2)—O(4)	0.230 nm

资料来源：见本章参考文献[1] Ⅱp.142.

2. CuO_2 双层的特殊结构

对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中不同位置的元素进行置换所诱发的变化，为我们提供了丰富的信息．例如，CuO_2 层中的二价 Cu(2) 离

子用其他的二价离子置换，无论是二价磁性离子 Ni 或是二价非磁性离子 Zn，只需百分之几就可以完全破坏超导电性．对 Cu(1) 的这种置换对超导性的影响要弱的多，例如三价离子 Co 的置换是通过改变 CuO_2 层的载流子浓度而影响超导电性的．这种三价离子对 Cu(1) 的置换，对结构变化的影响更强些，伴随着置换 O(5) 位的占据率增加，a、b 方向的点阵常数趋向一致，将会发生正交向四方的结构转变．我们这里不打算详细介绍置换研究的丰富内容，有兴趣的读者可参阅有关文献．我们这里主要介绍对 CuO_2 双层间元素 Y 的置换，特别是用稀土元素 Pr 来置换 Y 而出现的明显变化．大量实验表明，用 La 系稀土元素置换 Y，除了 Ce 和 Pr 外，均不明显改变超导性质，T_c 均保持在 92K 附近．这和应该发生磁性离子的磁致配对破缺效应的猜想不一致．这实验表明，CuO_2 层的巡游载流子极少出现在稀土离子周围．换句话说，稀土离子的 f 电子与 CuO_2 层的载流子之间的相互作用(杂化)较弱．Pr 的置换(还有 Ce)虽然也保持正交结构不变，T_c 却随置换量的增加而猛烈地降低．当 $x \geqslant 0.5$ 时，$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 变成了绝缘体．CuO_2 层上已没有了巡游载流子．

3. 载流子与相图

$YBa_2Cu_3O_7$ 中的四种元素 Y、Ba、Cu、O 如果分别在 Y(+3)、Ba(+2)、Cu(+2)、O(−2) 的易价态，仔细算来单胞中的正负价态不平衡．正价的总和为 $(+3)+2\times(+2)+3\times(+2)=+13$，负价的总和为 $7\times(-2)=-14$．不平衡的原因在哪里？实验否定了早期的猜测：有一个 Cu 处在正三价态 Cu(+3)，使得正负价平衡．即 14(+)=14(−)．实验上支持的是另一种平衡，13(+)=13(−)．氧的负二价态不完全，有一个空穴处在氧位上，有一半驻留在蓄电库层，另一半转移至两个 CuO_2 平面上．在这里分别采用了驻留和转移的说法，是因为这个多余的空穴是在蓄电库中“产生”的．$YBa_2Cu_3O_6$ 是个绝缘体．

与 $YBa_2Cu_3O_7$ 相差一个组分氧. 从结构上看,是 O(1) 位上没有氧离子而成为空链. 在 Cu(1) 所在平面上只剩下 Cu(1) 离子. $a=b$, 即结构已变为四方结构. 实验表明,这时 Cu(1) 的价态是正一价,单胞中的价态平衡方程为 12(+)=12(−). 当增加氧含量,回到 $YBa_2Cu_3O_7$ 时,O(1) 位变成了全占据,从体外时的零价氧原子变为负价态. 若取为 O(−2) 价态,相应的产生出两个空穴! Cu(1) 的价态变化占去一个空穴. 另一个空穴中的大约 0.5 个转移到 CuO_2 层成为了决定超导电性的关键要素. 留下 0.5 个空穴在这蓄电库中. 这就是目前基本上已取得共识的"易价态 + 多余空穴"的图象. 它已被各方面的实验所证实. 关于多余空穴在单胞各结构单元中的数量分布问题,仍是一个存在争论的问题. 上面介绍的只是我们认为较为正确的. 因为它基本上统一说明了几乎全部的相关实验事实.

现在回到 Y 的稀土元素置换问题. 除了 Pr、Ce 外,La 系元素随其离子半径不同而仅只微小地改变了晶格常数. Pr 或 Ce 的置换发生了显著的变化. $PrBa_2Cu_3O_7$ 是非超导的绝缘体. 谱实验表明 Pr 离子仍处在三价态,多余空穴总数未变,仍是一个. 但发生了重新分布,全部转移到了 CuO_2 层内,处在氧的与 CuO 平面垂直的 P_π 轨道,并与 Pr 的 f 电子相互作用形成了一种新的束缚态. CuO_2 平面上已经没有巡游载流子,超导电性完全消失.

我们介绍了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的层状结构、两种结构单元及这种划分的本质原因. 其中涉及到了高温超导铜氧化物 T_c 高的必要条件,它可以概括为以下几条:(a) 有 CuO_2 平面存在;(b)CuO_2 平面上的适量的空穴数;(c) CuO_2 平面上空穴有巡游性. 应该说这几条未必完全. 例如有人关心 CuO_2 双层甚至多层有比 CuO_2 单层更高的 T_c,是否近邻 CuO_2 层间的耦合扮演着某种角色? 甚至有人猜想 CuO_2 多层结构可能是更高 T_c 的候选材料,只要适当数量的巡游载流子条件也得到满足.

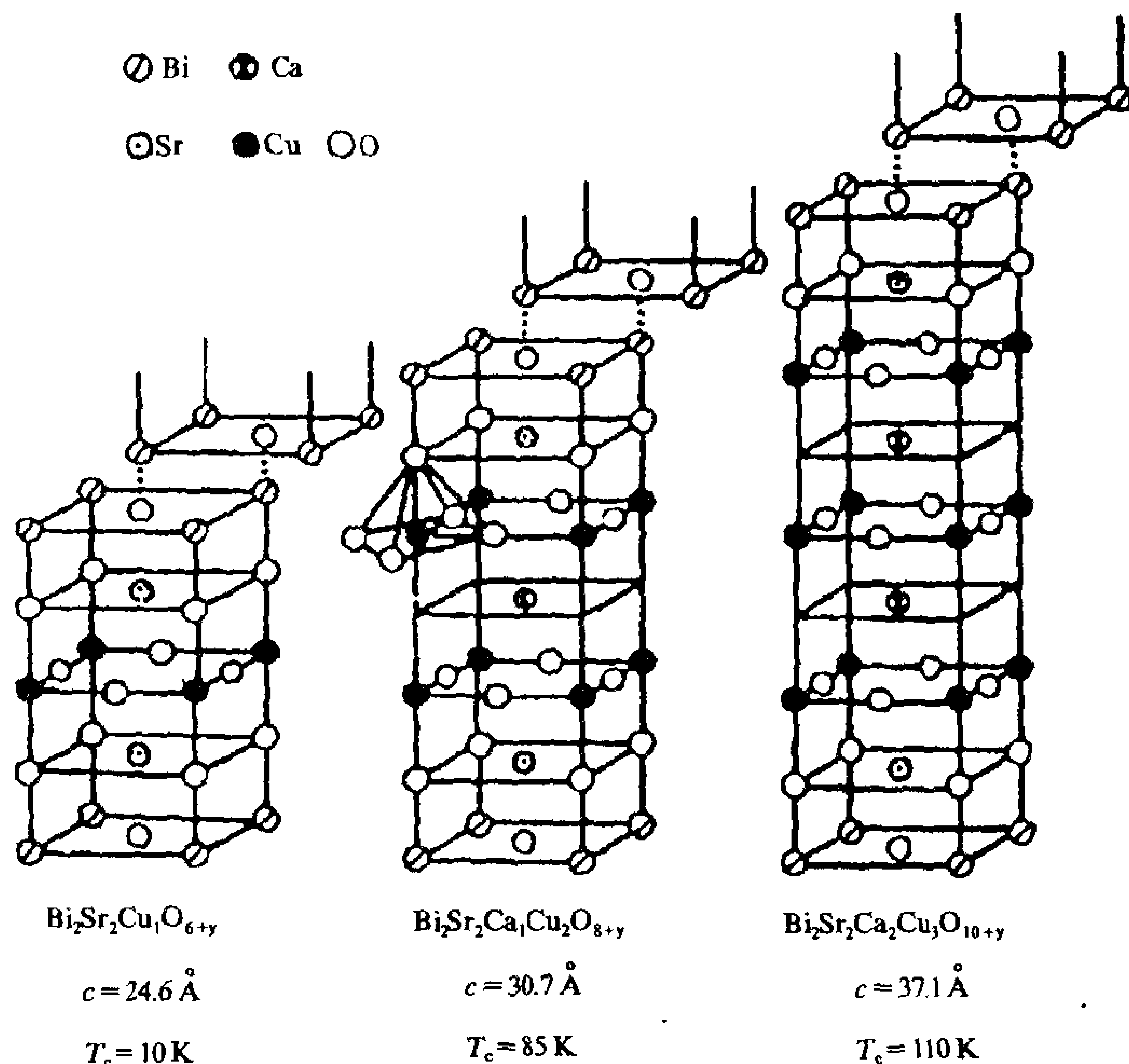


图 9-3 Bi 系结构

资料来源：见本章参考文献(1)，PPHTSC Ⅱ p.164.

谈到多层结构，这里就 Bi 系和 Tl 系简单介绍一些情况.文献中常见到的有：$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+6}$ ($n=1-8$)，$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1-3$)，$Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=1-5$)，式中 n 表示 CuO_2 层的数目．它们与 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 一样，含有 CuO_2 平面，也可以划分为两类结构单元：($Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}$)是超导单元，$Bi_2Sr_2O_6$、$Tl_2Ba_2O_4$ 和 $Tl_1Ba_2O_3$ 分别为蓄电库单元．不同之处是 Y 被 Ca 替换；蓄电库中的氧不那样容易改变含量；存在着无公度调制结构、氧的局域定位、氧离子的无序分布和堆垛层错等复杂因素；很难得到纯相的样品．在这里只是强调一下它们的多层结构．如图 9-3 所示的 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ 与 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{10}$ 的差别是在超导结构

单元中多插入了一组 CuO_2—Ca 层，而成为三层结构．Tl 系中的 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_c 为 125 K，曾经保持过两年左右的最高 T_c 纪录．近年的汞(Hg)的铜氧化物 $HgBaCa_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1-6$) 中的 T_c 已达 133 K(加压力下可达 160 K 以上)，它也是三层 CuO_2 结构的化合物．三个 CuO_2 层比两层的 T_c 更高，促使人们去探察多层结构的材料．遗憾的是目前在多于三层的结构中尚未获得更高的 T_c．包括所谓"无限层"体系的研究．所谓"无限层"，是指 Ca 层与 Cu 层数目相等，常表示为"$n-1=n$"，只在 $n=\infty$ 时成立．实际上就是单胞中不存在蓄电库结构单元而只有超导单元的情形．在这里是通过正离子占位不完全来调节载流子数目．$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ 是一个代表，T_c 已达 110 K，需在高温高压下制备．这种制备方法近年来已被人们看好为一种制备和寻找新材料的途径．

4. 新材料的探索

近年来在已有的高温超导体系中，如 Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系，继续挖掘潜力，设法提高 T_c，在不断取得进展的同时，开展了多方面的研究，寻找新的组分和结构体系．这里选出几个有代表性的作些简单介绍．

(1) 人造结构．采用逐层生长技术，按不同的结构单元，A 和 B，制备出人造结构 A_nB_m，A 代表超导结构单元，B 代表蓄电库单元，n 和 m 分别代表层数．A,B 也可是两种不同的超导材料．这种高度精密的生长技术的要害是保证逐层的光滑完整生长，不论是同质界面或异质界面情形．核心技术关键是监控和调节生长条件．目前已实现了的有 $(Bi2212)_n(Bi2201)_m$ 和 $(BaCuO_2)_n(CaCuO_2)_m$ 等．

(2) 化学设计及合成．将 CO_3^{-2}、SO_4^{-2}、PO_4^{-3}、BO_3^{-3} 离子团键合到高温超导铜氧化合物中形成新的材料．

(3) 无铜体系．如 R-T-B-C 的硼碳新体系，R= 稀土元素，T=Ni、Pd、Pt 等，虽然目前 T_c 只有 23 K 左右，它们将给我们带来

关于高温超导的新启示．5d 族元素 Ir 和 Rh 完全代替了 Cu 的化合物也在探察中．

(4) A_3C_{60} (A = 碱金属)．它是超导家族中另一个"小成员"，这里"小成员"是指目前 T_c 尚不高．对它们不应该忽视．C_{60} 是由 60 个碳原子形成的足球状的单壳结构，这些小球密排成面心立方点阵，点阵的间隙中插入足量的碱金属，达到 $A:C_{60}=3:1$ 时，成为超导体，T_c 达 30 K 以上．它是以碳的 $2P_\pi$ 电子为主的一个强关联体系，它不仅向超导家族提供了新成员，也向传统超导理论提出了挑战．

§9-3　正常态的反常特性

不搞清高温超导体正常态的性质就不能搞清其超导态的性质．自 1986 年高温超导体发现以来，对正常态性质的研究一直紧密围绕着以下几个问题逐步深入地进行：是强关联体系吗？有费米面存在吗？正常态属性全方位反常吗？常规费米液体理论还适用吗？等等．下面我们对这几个问题作一简单介绍．

1. 高温超导体是个强关联体系

安德森(P.W.Anderson)在 1986 年底就敏锐地注意到高温超导铜氧化物的这一本质特性，强调应从反铁磁绝缘体的母化合物为基础来认识并阐明高温超导铜氧化物的性质．随着实验研究的进展，越来越多的证据表明高温超导铜氧化物是个强关联电子体系．表现出了典型的强反铁磁关联．从概括实验结果的相图上可以看出，高温超导相处在一个中等载流子浓度的区域．与其相邻的低浓度区是反铁磁绝缘体，它是归属于电荷转移型的绝缘体；在另一端进入与其相邻的高浓度区，它们成为具有好金属性的不超导的材料．换句话说，高温超导体的正常态是近绝缘体的一种金属性不好的正常态．它们的电阻值较高，随温度变化仍为金属行

为．它们的正常态与常规超导体的正常态及普通金属的正常态相比较，表现出许多反常行为，关于这方面我们将在后面介绍．这里先对强关联问题作些补充．强关联体系作为近单电子能带体系的对立物，有许多人不很熟悉．所谓近单电子体系是指每个电子能量状态几乎与其它电子的占有状态无关，除了必须遵从泡利不相容原理——即每一个空间本征轨道允许占据自旋相反的两个电子．通常以 Hartree-Fock 为代表的能带计算，就是这样处理的．它们忽略了关联作用．关联作用就定义为电子间的真实相互作用中被 Hartree-Fock 所略掉了的部分．对于许多金属、半导体，这个被忽略了的关联作用是很小的．一种严格定量的表达方式是：$U \ll W$，此式被称为能带论的成立条件．这里 U 是库仑作用能，W 表示传导电子的能带宽度．当这个条件不满足时，即 $U \geq W$，我们就说这个体系是强关联体系．需要用 Hubbard 模型为代表的一些模型哈密顿量来研究．对于最简单的两电子体系，其代表的能级见图 9-4(b)，表示同一空间轨道放置这两个电子的情形．两个电子的能量并不相同，其差表示两个电子间的库仑排斥能．当轨道波函数的空间分布比较扩展时，库仑排斥能较小，可以忽略时就回到图 9-4(a)所示的单电子近似的情形．图 9-4 表示的是两个对立的图象，在定性分析问题时常常用到．用能带方法对强关联体系(如绝缘体 NiO)作计算研究时，出现与实验数据的系统偏差．计算的结果是没有能隙的金属性能带，费米能量处的态密度不为零．对绝缘体 $YBa_2Cu_3O_6$ 的能带计算有相似的结果．金属性的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的计算能带也与实验有较大偏差．说明这个高温超导体中的电子具有强关联的特征．从 Hubbard 模型出发，可以估算强关联参数的大小．找出 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中 CuO 离子的近似波函数，就可以直接计算出各有关参数．表 9-2 中给出了一些估算和计算的结果．U_{dd} 表示两个电子或空穴在 Cu3d 轨道上时的库仑排斥能，U_{pp} 表示两个电子或空穴在 02p 轨道上时

$U \ll W$ $U > W$

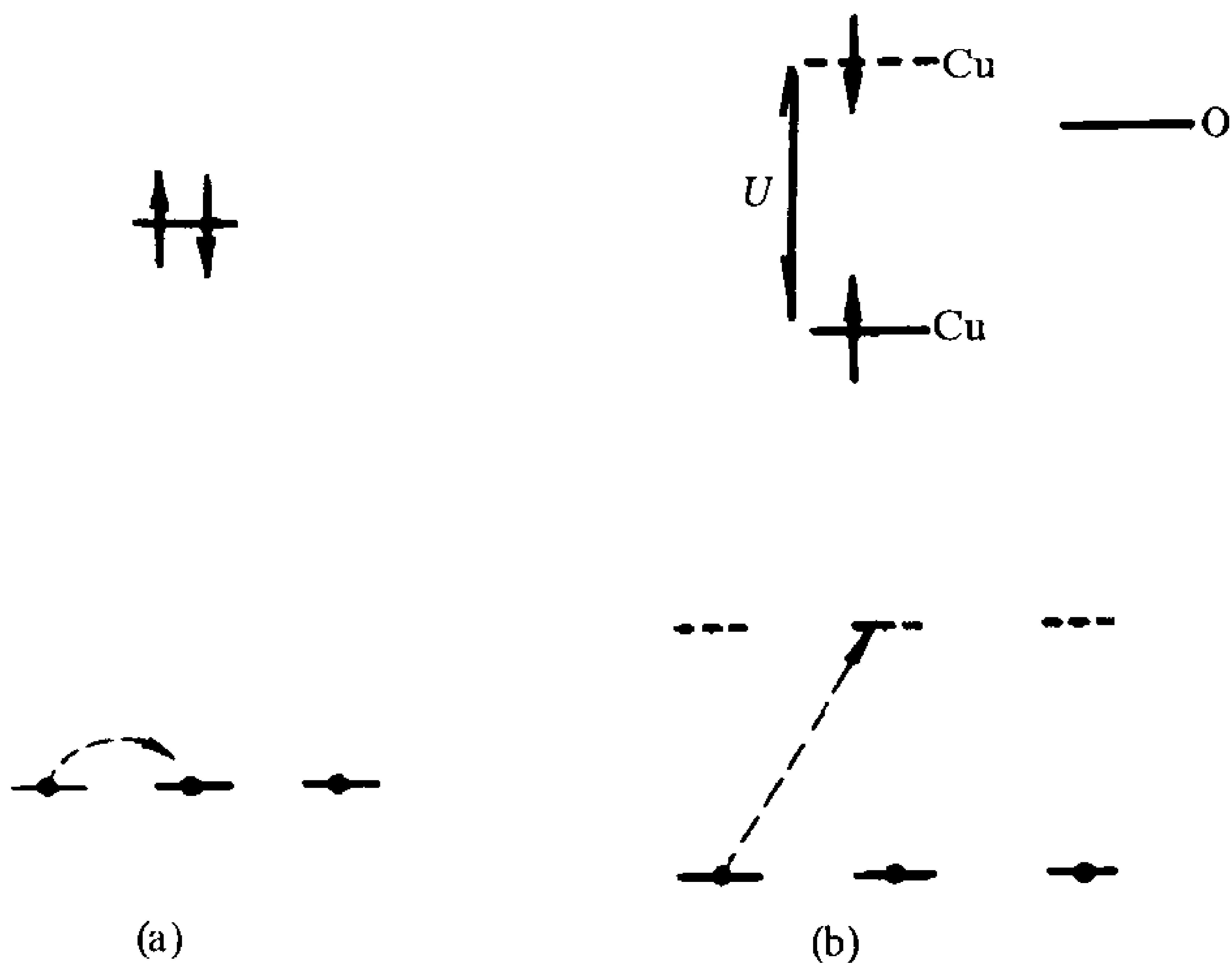


图 9-4 (a) 弱关联 (b)强关联

表 9-2 Hubbard 模型的相关参数

		U_d	U_p	U_{dp}	U_{pp}	Δ	t_{dp}	t_{pp}
Z.Shen	La_2CuO_4	5 - 6		0		0.3	2.3 - 2.4	
	$YBa_2Cu_3O_7$	6				0.5	2.5	
A.Fujimori	La_2CuO_4	5		0		0.4	1.9	
	$YBa_2Cu_3O_7$	5				0.5	2.3	
F.Mila	La_2CuO_4	10	0	0 - 1	0	4	−1.3	0.3
Hübbard	3d	20(10)		6(3)				
Schluter		9	6	2.5		1.5	1.5	
Emery - Hirsch		5 - 6	2 - 3	1 - 2		1	1.3 - 1.5	
Han et al.	La_2CuO_4	12(7)	8.7(4.1)	3.6(0.58)	3.0	1.6	1.3	0.5
	$YBa_2Cu_3O_7$	12(7)	8.3	3.4(0.55)	3.2	2.0	1.6	0.3

资料来源: Han Rushan et al., *Phys. Rev.* B39, 9200(1989).

的库仑排斥能，U_{dp} 对应一个在 d 轨道一个在 p 轨道上时的库仑排斥能．t 表示邻近离子位之间的跳迁能量，是和能带带宽有关的量．表中括弧内的量是计及了巡游载流子屏蔽效应的数据，它表明 $YBa_2Cu_3O_7$ 与 $YBa_2Cu_3O_6$ 相比，U 下降了许多，但仍属于 $U \geqslant W$ 的强关联区．

下面列出有关强关联的主要实验证据．

(a) 观测的紫外光电子发射谱与计算局域密度泛函能带之间的系统偏差，通常被认为是强关联体系的特征．

(b) 观测的 X 射线光电子谱中的卫星峰，伴随着一个双电子过程．是强关联体系的典型特征之一．

(c) 俄歇(Auger)谱中的双空穴能量漂移，是强关联体系的典型特征之一．

(d) 母化合物中的自旋反铁磁关联．是强关联的典型表现之一．

(e) 对母化合物的掺杂，空穴很难出现在二价 Cu 离子位上，即观察不到 Cu 的三价正离子，空穴出现在氧位上，这是电荷转移型强关联体系的特征．

2. 有费米面存在

由于缺少好的大晶体及强磁场条件，德哈斯－范阿耳芬效应实验尚难实施，除了脉冲强磁场下的测量结果外，费米面的测定大部分还只是靠光电子发射谱和正电子湮灭实验．虽然仍需不断改进实验技术，提高灵敏度，以便精确探察费米面的细节及其随温度变化行为，但目前的实验结果已经肯定：高温超导铜氧化物的正常态有费米面存在．角分辨光电子发射谱是最重要的测试手段，据报导分辨本领已达 5～10 meV．几乎全世界研究高温超导的实验和理论物理学家都在密切注视着它的研究进展和结果．因为精确的角分辨光电子发射谱，原则上能够提供电子结构的全部信息，包括能量动量的色散关系 $E(k)$、费米面的位置和形状、准粒子寿命随能量的变化、费米能附近态密度随温度的变化、能隙对称

性和节点是否存在及其特征等等. 人们密切注视着分辨率的提高和结果的可靠性,因为它提供的数据将判定是常规费米液体行为还是非常规费米液体行为,是 d 波配对还是 s 波配对,并进而成为判定各派理论模型优劣作为最重要判据之一,这里我们简单介绍一下角分辨光电子谱的测量.

光电发射实验的基本过程是高能量光子辐照固体样品,光子被吸收,伴随着一个光电子的发射. 由于光电发射过程中能量守恒,发射的光电子动能应等于入射光子能量减去固体中电子的结合能. 能带电子的结合能大小取决于它在能带中所占能级的高低. 因而如果固定入射光子的能量,则检测到发射光电子的能量与该电子发射前所处能级的能量一一对应,可以用该能级相对于费米面(取为能量零点)的能量标度. 同时,与入射能量 W 相关的出射光电子数目正比于它对应的能级上占有的电子数目 $N(\omega)f(\omega)$, 这里 $N(\omega)$ 是电子态密度或者说是准粒子的谱密度,$f(\omega)$ 是费米分布函数. 这样,普通(非角分辨)光电发射谱能给出 $N(\omega)f(\omega)$ 随 ω 的变化,同时相应的逆光电发射谱还可以给出 $N(\omega)(1-f(\omega))$ 与 ω 的关系. 所谓角分辨光电子发射谱指的是检测到的光电子数目不仅要以它们对应的初始入射能量来分类,而且还要以它们的初始动量分类. 在光电发射过程中,只有平行于表面的动量分量守恒,垂直于表面的动量并不守恒.(这是因为光电子发射在通过表面势垒时要传递给晶体一定的垂直方向动量. 所以对于一般的三维晶体,由检测到的光电子动量并不能完全确定它们发射前的初始动量.)由于高温超导铜氧化物的电子具有很强的 ab 平面二维特征. 没 c 轴方向的能量色散关系可以忽略,其准粒子谱可以用二维布里渊区中的一个动量 $k_{//}$ 表征. 具体测量发射光电子动量的方法是从不同的角度接收光电子,每一个方向角对应于二维布里渊区中的一个 $k_{//}$ 点. 光电发射实验对晶体表面有很高要求, 因为主要是表面附近的电子吸收光子而发射. 早期的实验

报导声称:在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的光电子发射谱中没有发现费米边,曾使费米液体的描述处于十分不利的地位.后来发现问题出在表面,$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导样品在室温真空气氛下解理出的表面层因为氧丢失而成为绝缘相,从而得到了没有费米边的合理结果.改进后的实验方法是在低温(~20 K)真空气氛下解理晶体,有效地控制了表面的氧含量与体内基本一致.实验测量的角分辨光电子谱表明:有清晰的费米边存在!典型的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 角分辨光电子发射谱见图 9-5.图中每条曲线用角度 φ 和 θ 标记,对应于二维布里渊区中的一个 $k_{//}$ 值.这里角度的改变是使 $k_{//}$ 沿布里渊区中的 $\Gamma-Y$ 方向变化.该图的横坐标是结合能,以费米面上的电子结合能为零点.图中给出了费米能以下 0.5 eV 能量范围的光电子发射谱.纵坐标表示给定角度、给定能量范围接收到的光电子数 $N(k,\omega)f(\omega)$.该实验结果首先确认费米面的存在.图中曲线自下而上随角度增加(表示沿布里渊区 $\Gamma-Y$ 方向移动),谱线峰逐渐明显并接近费米能.当 $\theta=12°$,谱线呈现锐峰状,峰的右边被费米函数 f 切断.这是明显的能带跨越费米能的标志,该情形与典型金属如铂 Pt 的谱线中的费米边完全相同.$\theta=14°$ 的谱线峰消失,表明该峰已跨至费米能之上,被费米函数抹去.其次把实验得到的 $E(k)$ 行为与能带计算得到的结果相比较,表明二者在费米面附近基本符合.图中下方插图中的黑点表示实验 $E(k)$ 值,实验给出的带宽比计算的"窄",但和费米能的交点,实验与理论符合得很好.进而,可以继续测量布里渊区的其它方向,从而获得全布里渊区的费米面形状.注意,这里得到的实验的费米面体积和形状,与能带理论计算出的基本符合!

费米边的存在、费米面形状和包围的体积与能带计算的相一致,都是对费米理论的支持.但是,这个实验也给出了不利于常规费米液体图象的因素.主要是关于准粒子寿命.谱线的峰宽反比于准粒子的寿命.通常用 $|\omega-E_F|$ 的公式拟合.目前的最佳拟合

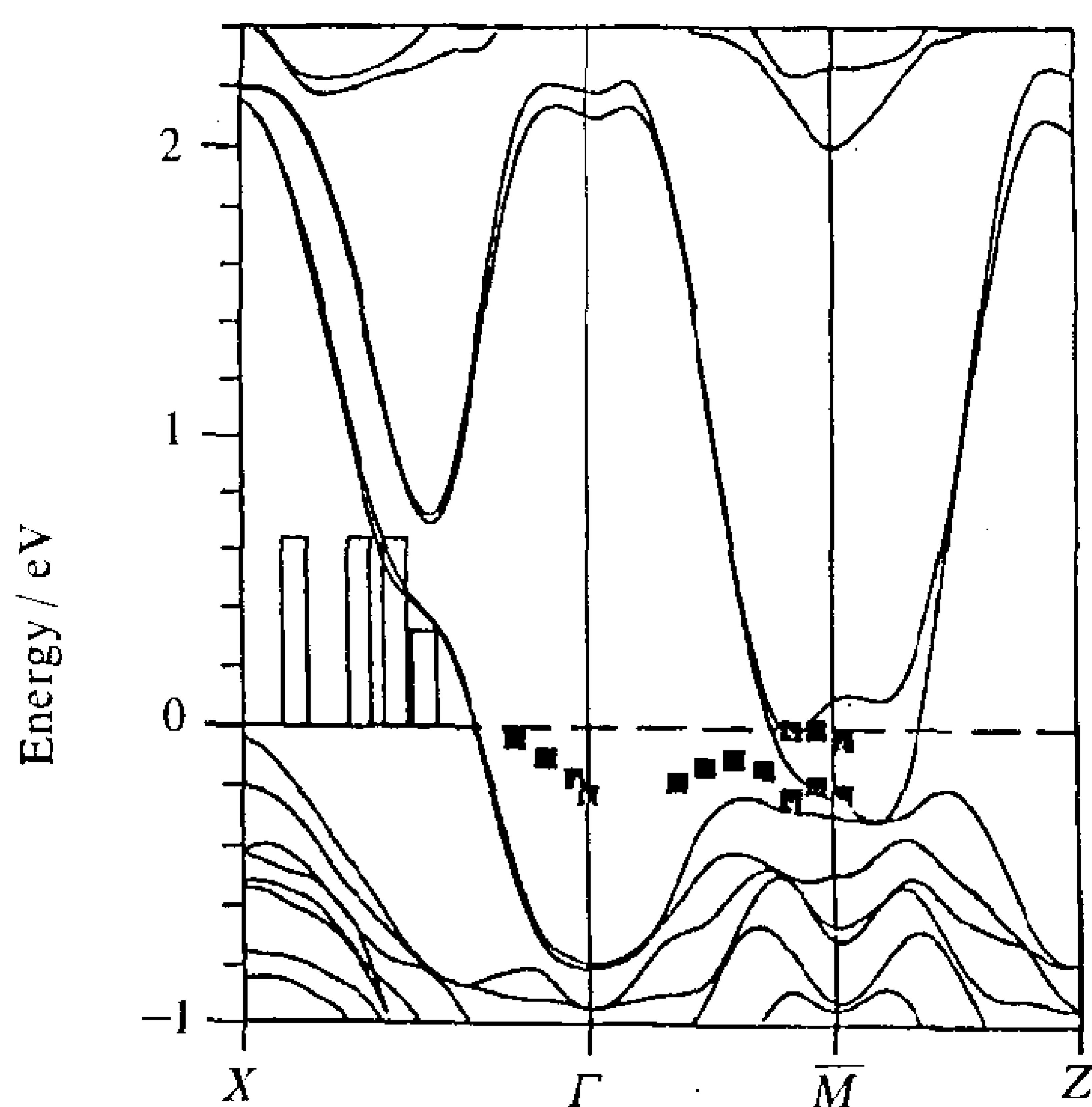


图 9-5 Bi 的能带及光电子谱

— 计算 ■ 测量

资料来源: T. Takahashi, *Nature*, 334, 691(1988). *Phys. Rev.* B, 39, 6636(1989).

$n=1$, 而常规费米液体理论中要求的是 $n=2$. 提高分辨率将会给出更精确的拟合. 对这一结果,有些人似乎无法接受, 甚至认为费米面只是单电子能带体系的特有物. 费米面的存在,应该说明高温超导体不是强关联体系. 其实,正确的方向是应该尊重强关联与费米面同时存在的事实. 近单电子能带(严格说是在局域密度泛函近似下计算的能带)给出的费米面的体积与形状,和实验上测量到的有着惊人的一致. 它使人们想起早年 Luttinger 定理的证明:相互作用不改变无相互作用体系费米面的包围的体积. 高温超导体费米面问题的争论,促使人们更完善地重新证明了这个定理. 并补充证明了其形状也不变. 虽然在推广至二维和三维的严格证明中仍存在着许多未解决的难题. 但是似乎人们已接受了强关联体系允许有费米面存在的事实. 按照费米液体理论,在费米面处能带有不连续的跃变行为($Z\neq 0$). 这方面的研究和争论

仍在继续中：包括关于 $Z \to 0$ 的行为、费米面的大小问题等（见后）．所谓大小费米面之争是指包围的体积与掺杂浓度 x 成正比（强关联，小费米面）还是与 $1-x$ 成正比（近自由电子的大费米面）？最近，对高温超导家族随载流子浓度变化的系列样品的测量给出了关于费米面体积的更有趣的结果．在反铁磁绝缘体一端费米面包围的体积正比于 x．在过掺杂高浓度区，费米面包围的体积正比于 $1-x$．高温超导体似乎处于 x 向 $1-x$ 的过渡区．研究与争论还在继续中．

3. 正常态许多属性反常

在高温超导体发现不久，人们就已经认识到它们的正常态性质是十分反常的．使人们意识到为了理解超导性的微观机制，首先和必要的是认真对待它们的正常态性质．例如，电阻率温度线性依赖关系一直持续到令人吃惊的高温 600 K 以上．同时在好的样品中，当温度降低并向零度（0K）外推时电阻率似乎指向零．在远红外区，观察到一个窄的 Drude 峰叠加到一个平坦的吸收带上，这个带与温度无关，且一直延伸到中红外区．Drude 峰与温度有关，可以给出准粒子散射率 $1/\tau(T)$ 是随温度线性变化的，它应是电阻率线性温度依赖的原因．有人指出电阻率的温度线性依赖可归因于反铁磁自旋涨落的散射．核磁共振、中子散射实验已证实了存在很强的自旋涨落，想到它们的母化合物是反铁磁绝缘体，这点就没什么奇怪了．因为核磁共振和中子实验告诉我们，在绝缘态使反铁磁有序的那种作用也在金属相中有着重要影响．

下面我们就几个主要的反常现象作些介绍．

(1)平面内电阻率 ρ_{ab} 的温度线性行为

大量实验报导高温超导体正常态 ρ_{ab} 普遍地具有线性温度行为，温度范围很宽，$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 中从 T_c 延伸到 1000 K，$YBa_2Cu_3O_7$ 中延伸到 600 K．$Bi_2Sr_2Cu_1O_6$ 的 T_c 低，低温端可延伸到10K 以下，见图 9-6．通常表示为：$\rho_{ab}(T)=\alpha T+\rho_0$．$\alpha$ 表示斜

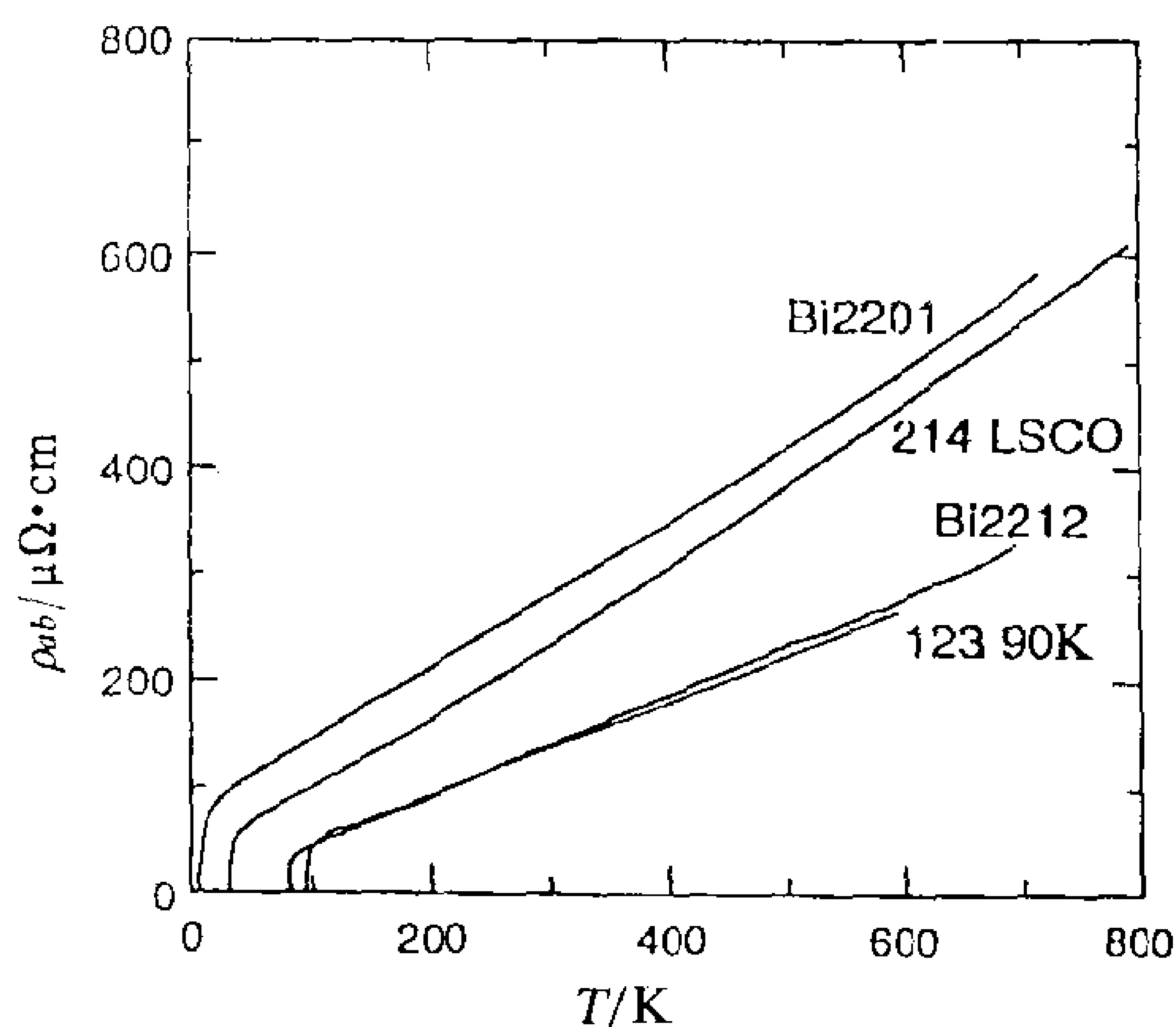


图 9-6　CuO_2 平面内的电阻率

资料来源：B. Battogg, et al.,"Electronic Properties of High T_c Superconductors, the Normal and the Superconducting state", eds. Kuqmany et al., Springer-Verlag 1992.

率，ρ_0 是剩余电阻率．不同的高温超导材料的 α 值十分相近．样品的质量越高，α 值越小，ρ_0 越接近零．$Bi_2Sr_2Cu_1O_6$ 的 T_c 可延伸到 10K 以下．我们说它行为反常，是指对于一个强关联电子体系，为什么不是如常规费米液体那样按温度平方关系变化，而表现为温度线性行为．我们说它行为反常，还包含仅指声子而言也是反常的，因为线性行为的温度区间的范围是反常的．因为在低温端，按常规理论，电子声子散射仅当 $T>\Theta_D/5$（~50 K 以上）时才是线性行为．式中 Θ_D 是德拜温度，通常为几百度(K)．这里，在常规理论的非线性区域中出现了反常的线性行为．在高温端，通常强电声机制的电阻率应有饱和效应，即电阻率随温度增长趋向一个极限值．对应着电子－声子散射平均自由程趋向一个极限值．电子声子散射率随温度增加而增加，平均自由程下降．然而，平均自由程不能小于最近邻原子(离子)的间距．平均值极限的存在导致了电阻率的高温饱和行为．在高温超导体中正常态 ρ_{ab} 的线性温度行为延伸到很高温度而无饱和趋势，或者说仍远离饱和值．

根据常规的 Bloch - Gruneisen 散射公式给出的定量估计，电子 - 声子耦合常数 λ 约为 0.2. 它表明在高温端无饱和行为的假设下估算出的电声子耦合作用是很弱的. 在配对机制中可能只充当次要角色. 纯电子 - 声子机制超导要求很强的电声作用，λ 数值至少应大于 1 甚至等于 2! 这又导致必须考虑电子 - 电子关联. 研究电子关联的常规费米液体理论也无法面对温度的线性行为. 因而，我们说平面电阻率的线性温度行为是对凝聚态理论的严重挑战之一. 从元激发的观点进一步测量准粒子寿命，例如用微波或低温磁阻等去探察各种特殊的散射机制进而弄清 ρ_{ab} 线性行为的'源'是什么? 仍是当前的一个活跃课题. 最近用微波测量表面阻抗已明确表明: 当温度跨过超导转变温度时，表面阻抗发生了陡峭的变化，而晶体的结构没有明显的变化，只是电子状态发生了从正常向超导的转变. 定量的估算指出电子 - 电子的散射在阻抗中是主要项. 这个实验被认为是证明电子 - 声子散射在电阻中不是主要贡献的直接证据. 至于自旋涨落等的贡献也正在定量研究中.

ρ_c 问题也是几年来注目的焦点. ρ_c 比 ρ_{ab} 大几个数量级. 问题集中在它的温度行为是金属性的还是半导体性的? 随着样品质量的提高(包括单晶及取向膜)，实验结果渐趋一致: ρ_c 随温度变化是金属性行为. (这一结果对一类理论模型如 RVB 是不利的). 精确的实验研究仍在继续中. 金属行为的细节能用能带描写吗? $T \rightarrow 0$ 的极限趋势如何? 双 CuO_2 层与单 CuO_2层行为有差别吗? 也能观测到如 ρ_{ab} 中观测到的赝隙吗? 以及与费米面形状细节的联系等，都是当前探察的重要的课题.

(2) 霍耳系数的温度特性

高温超导铜氧化物正常态中的另一个十分反常的性质是霍耳系数的温度行为. 霍耳效应是载流子在互相垂直的电场和磁场作用下产生的磁场电效应. 当外加电场平行于 x 方向(E_x)，外加磁场强度平行于 z 方向(H_z)时，在 y 方向出现霍耳电场 E_y. 霍耳系

数定义为 $R_H = E_y/(j_x H_z)$. 式中 j_x 是沿外电场方向的电流密度. 在具有球形费米面的近自由电子模型中,可以导出 R_H 与载流子电荷总量成正比,即 $R_H = 1/ne$, 这里 n 是载流子浓度, e 是载流子的电荷. R_H 的正负和大小直接表征载流子的类型(空穴或电子,空穴为正,电子为负)和浓度. 但是高温超导体的霍耳效应比较复杂,尤其 R_H 与温度有关,随温度的上升而单调下降. 这里面包含着高温超导体中的电子偏离对常规金属适用的近自由电子模型. 复杂的费米面几何图形状也对这一偏离有贡献. 为了方便,通常定义一个参数 n_H, 形式上满足 $n_H = 1/eR_H$, 对于常规金属 n_H 就是 n. 但是一般情形下它只是一个参量,由于包含着众多的信息因而缺乏简单明确的物理意义. 这里让我们先来看看 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中的 R_H 随掺杂 Sr 浓度 x 的变化情况. 根据实验确定的易价态模型, La(+3)Sr(+2)Cu(+2)O(−2) 当 La_2CuO_4 时,价态平衡方程为 8(+)=8(−). La(+3) 离子此时为闭壳电子结构, O(−2) 也是闭壳. Cu(+2) 对应着3d 壳层缺少一个电子. 或简单地说,它的最高能级 d_{x2-y2} 只有一个电子占据,这就是通常所说的半满状态. La_2CuO_4 是反铁磁绝缘体. 是个强关联电子体系. 如果有另一个电子再出现在某个 Cu 离子位上,库仑排斥使其能量高出一个 U 值(见图 9-4b). 若通过掺杂使电子数增加,上面的能级对应的态上有电子占据. 若通过掺杂使电子数减少,下面的能级对应的态上有空穴出现. 用 Sr 置换 La 对应的是后一种情况,有空穴出现,空穴数正比于 x. 此时出现了导电行为,是空穴型导电. 霍耳效应测量出的有效电荷应该是 $n_H = x$(都按单胞体积中的粒子数来计算). 实际的测量曲线见图 9-7, 可以看出当 $x<0.14$ 的低掺杂浓度区, $n_H>0$, 且随温度增加而线性增长,满足 $n_H = x$. 即每个 Sr 原子取代 La 产生一个巡游空穴. 注意!! 当 $x>0.15$ 时, n_H 增长迅速,极大的偏离 $n_H = x$ 直线.(同时 T_c 逐渐下降). 当 $x>0.25$ 后, R_H 的值变得很小(n_H 很大),

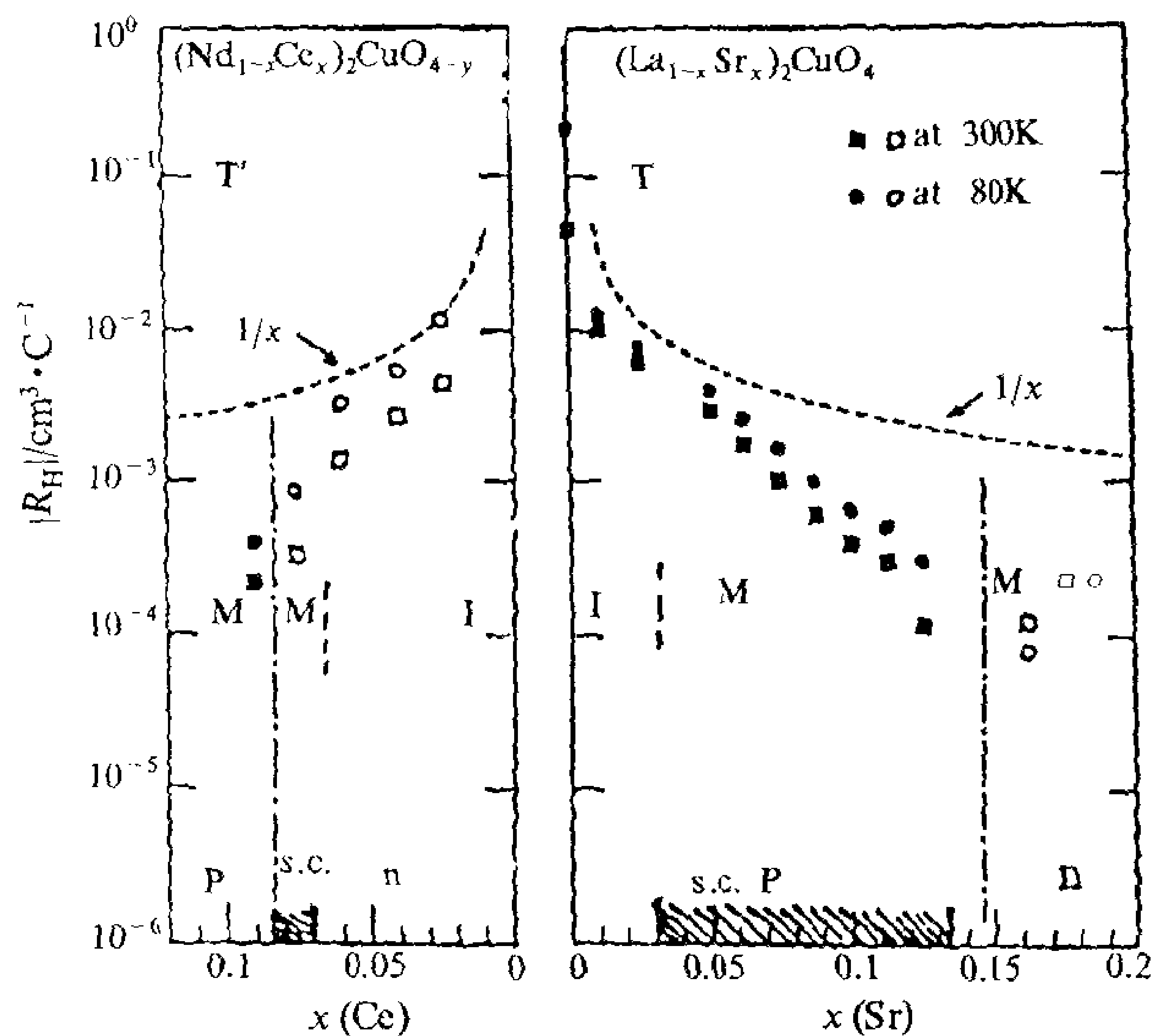


图 9-7　霍耳系数

资料来源：S. Uchida, "Strong Correlation and Superconductivity", eds. H. Fukuyama et al., p.194.

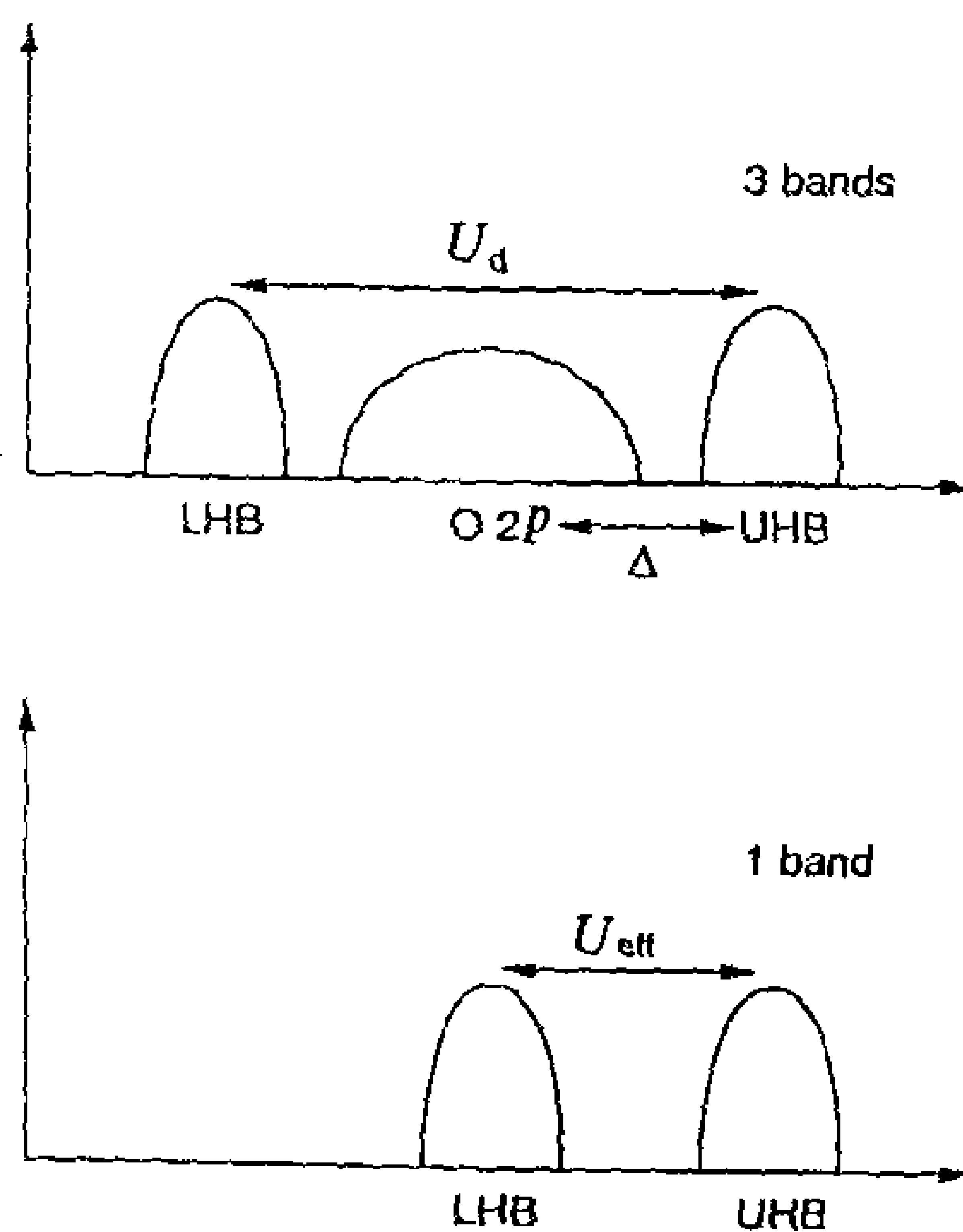


图 9-8　电荷转移隙及三带模型；有效单带模型

$x=0.3$ 附近 R_H 变号,由(+)变为(-),超导性也完全消失. 这里表现出的反常是非常明显的.

上面引用的两能级图(或两能带图),是 Mott 绝缘体为基础的简单模型. 实验表明,高温超导铜氧化物是电荷转移型绝缘体,即下能级是对应氧的态,就是说氧的能级恰处在 d_{x2-y2} 上下两个占据态之间的某处. 见 9-8 图. Δ 表示氧的能级与铜的上能级之间的能量差. (当 $\Delta > U$ 时,又回到 Mott 绝缘体情形,实际的情形比示意出的还要复杂,随着掺杂还有隙间态出现,这里就不详细介绍了.)

比如,在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中随着氧含量的变化发生了空穴的产生和转移,(见 § 9-2) CuO_2 平面上的巡游载流子(x),应该能被霍耳效应装置测量到,正常行为是 $n_H=x$ 成立. 实际测量的情况非常复杂. 仅在 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ - $YBa_2Cu_3O_7$ 的样品中才出现可观的巡游载流子. 测量曲线中还包含着其它信息,使得定量的标定载流子数量十分困难. 其实更主要的困难还是由于霍耳系数随温度变化的反常行为使得有效浓度 n_H 与载流子之间很难建立起简单的关系. 这方面的仔细研究已取得很大进展,我们不在这里详细介绍了.

高温超导体中的霍耳系数随温度变化的行为也很反常. 霍耳系数的正常行为应是与温度无关的. 实验表明,以 $YBa_2Cu_3O_7$ 为例,霍耳浓度 n_H 随温度线性增长,近似可表为 $n_H=\beta(T+T_0)$,其中 β, T_0 均为正的常数. 这一行为可以延伸至 600 K, 在高质量样品上,T_0 近为 0. 图 9-9 给出了高质量单晶 $YBa_2Cu_3O_7$ 样品测试结果. 当磁场平行 c 轴方向,测出的是 CuO_2 平面内的霍耳系数,呈现非常好的温度线性行为,向低温外推可以看出 $T_0\sim 0$, $R_H>0$. 磁场垂直 c 轴方向的霍耳系数近乎与温度无关,但 $R_H<0$. 其他的高温超导铜氧化物的霍耳系数温度行为也有大量实验报导,虽然定量上不尽相同,但定性上是相似的. 实验工作者还作了许多有价值的经验概括: T_c 较高的样品其正常态的 dn_H/dT 较大,

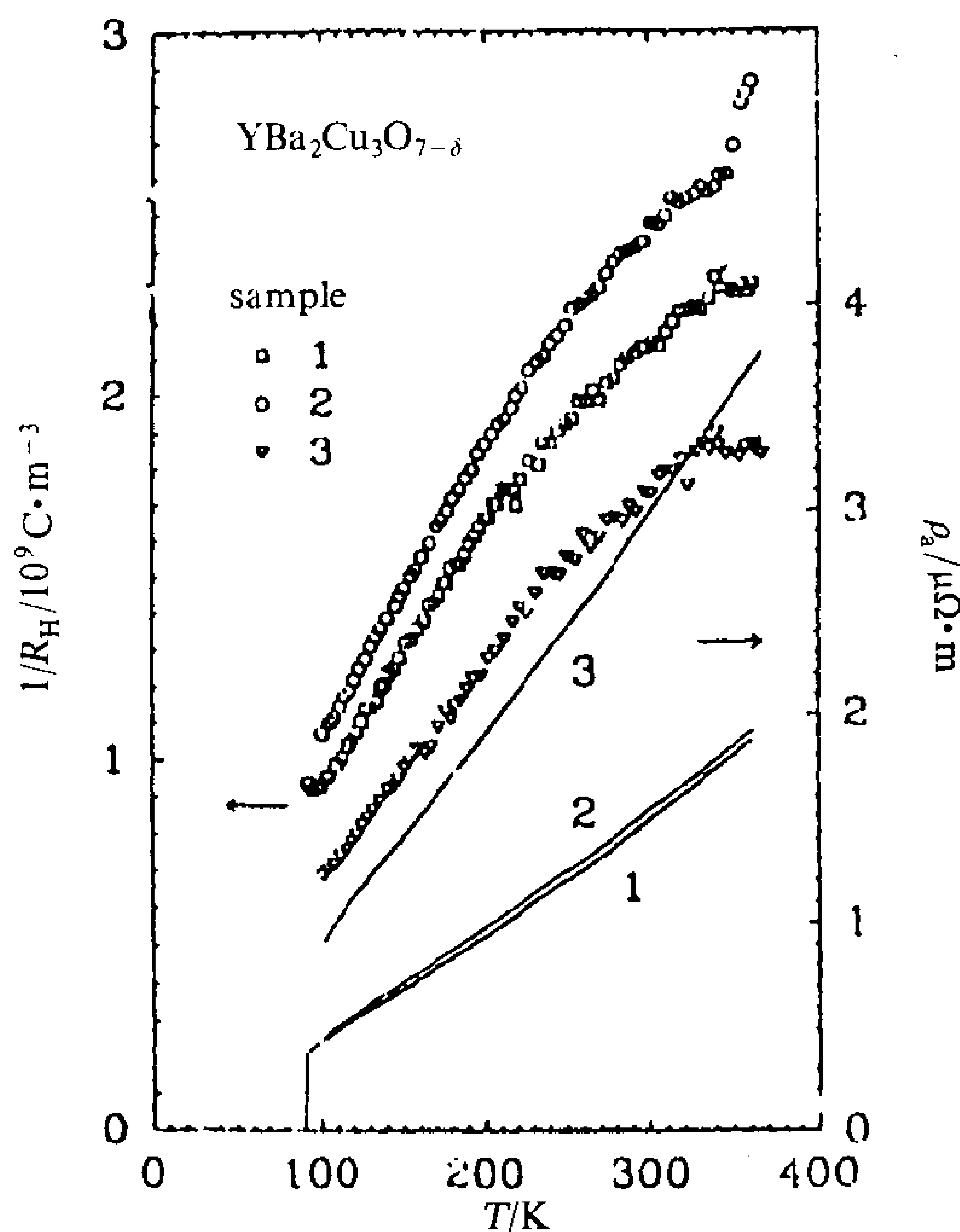


图 9-9　Y 系霍耳浓度随温度变化

资料来源：见本章末参考文献(1)，PPHTSC Ⅱ p.466.

T_c 降低(如在 $YBa_2Cu_3O_7$ 中掺 Co)dn_H/dT 也单调减少．虽然它们与超导机制的内在联系仍不清楚，但也似乎能给人们一些启迪．又比如，有人得出，霍耳系数反常温度行为主要起因于霍耳电流的异常．测量的霍耳角的数据可表示为 $\mathrm{ctg}\theta_H=\sigma_a/\sigma_H=DT+C$，这里霍耳电导率 σ_H 是电导率张量的非对角元．它与霍耳系数的关系是 $\sigma_H=HR_H\sigma_a\sigma_b$．这里 σ_a,σ_b 都是电导率张量的对角元(就是平面直流电导率)．式中 C 和 D 是与温度无关的常数．掺杂实验表明，D 与掺杂(x)无关，C 与掺杂有关，可表为：$C=\beta x$，是与无序有关的量．

(3) 隧道电导

与电子散射或电子寿命密切相关的输运性质还有温差电动势、热导和隧道电导等．对它们的研究也获得了可贵的信息．这里不打算详细谈论隧道电导．电子隧道谱很久以来一直是探察费米面附近低能元激发的基本实验手段．可以研究的超导性质有：能隙及其各向异性，能隙边缘态密度峰的高低，还有能隙内的非零电导等．对高温超导体正常态区域观察到了隧道电导异常．但是，目前存在着困难，原因是表面活性和很短的相干长度 ξ．为了确保测量到本征的态密度，需要十分小心．隧道结质量的不确定性，导致当前文献中隧道数据的严重分歧．低温扫描隧道电镜(STM)的应用是重要的一步进展，有人已断言高温超导体不是 BCS 样单隙结构．预计不久将为我们提供出较为一致的、丰富的数据和定论．

(4) 光电导

光学方面的测量也对电荷激发的特征提供丰富的信息．前面已经介绍过角分辨光电子发射谱能提供费米面形状和体积的拓扑性质．光电导也可以给出费米面附近低能元激发和电荷载流子的动力学特征．其它还有喇曼谱可以提供电子元激发及电子声子耦合的信息．下面我们简单介绍一下光电导谱．对于光在单晶上垂直入射的反射率的测量可以提供出依赖于频率的电导率 $\sigma(\omega)$ 重要信息．前面所述的直流测量获得的电阻率的信息，只是这里要介绍的情况的一个极端情形 $(\omega\to 0)$．这种光学测量虽不能直接测量电导率，但可以通过折射率 $N(\omega)$ 建立起光学可测量的振幅 $\gamma(\omega)$、相位 $\theta(\omega)$ 和介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的联系：

$$\gamma(\omega)\exp[\mathrm{i}\theta(\omega)]=[N(\omega)-1]/[N(\omega)+1];$$

$$\varepsilon(\omega)=N^2(\omega);$$

$$\sigma(\omega)=-\mathrm{i}\omega[\varepsilon(\omega)-1]/4\pi,$$

式中 $\sigma(\omega)$ 复电导率：$\sigma(\omega)=\sigma_1(\omega)+\mathrm{i}\sigma_2(\omega)$．我们只讨论其实部．图 9-10 给出从光反射推算出的 $\sigma_1(\omega)$．以下简单记为 $\sigma(\omega)$．

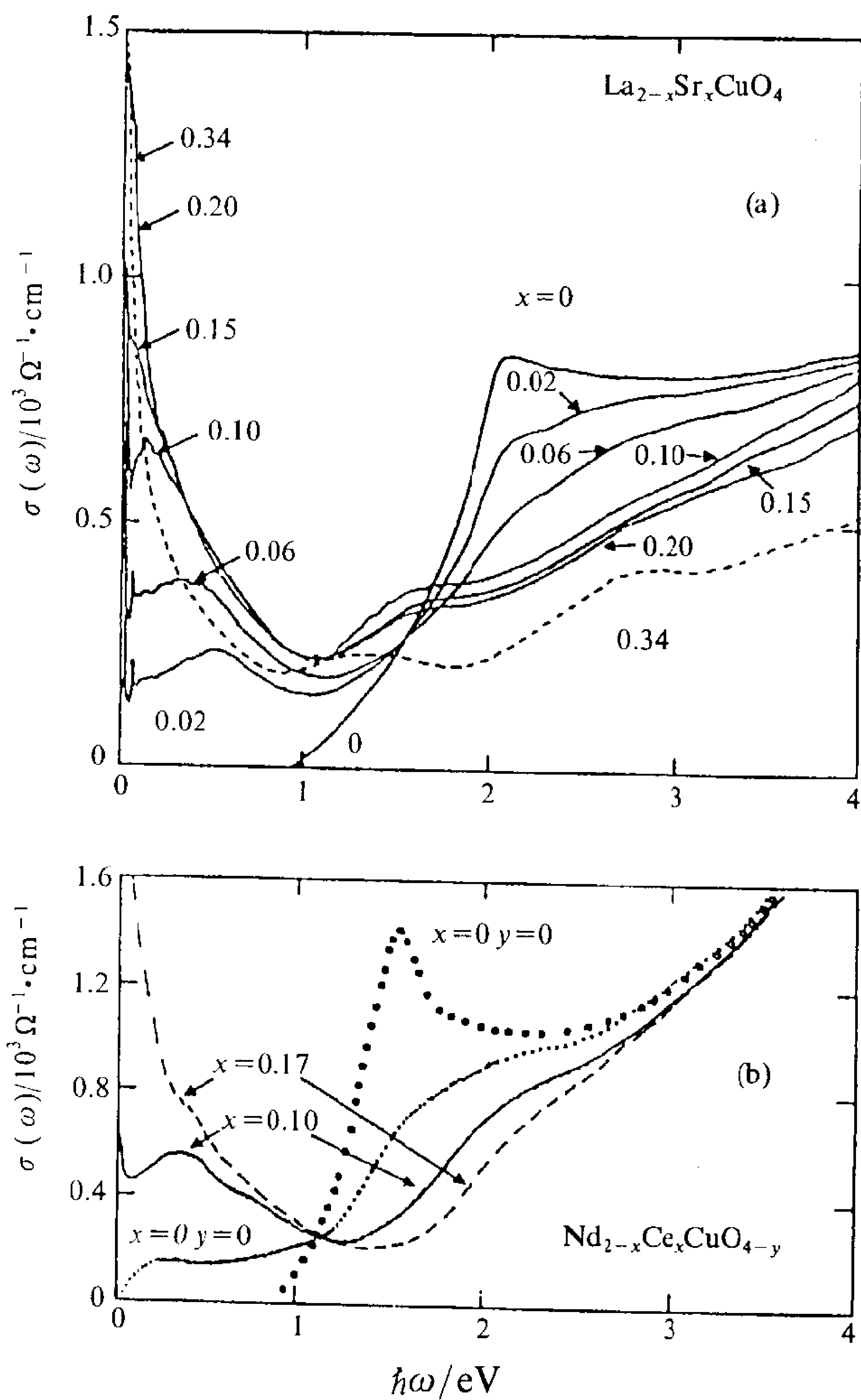


图 9-10 $\sigma(\omega)$

资料来源：S. Uchida, *Phys. Rev.* B43. 7942(1991).

图中给出了 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 和 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 的几个含氧量不同的样品，在 100 K 温度下的结果．表现出了 $\sigma(\omega)$ 的系列变化，从绝

缘样品到好的超导样品的演变．首先看一下绝缘样品(图中最下面一条曲线)的情形，它具有宽带绝缘体的基本特征．在 $\omega=0$ 处没有表征自由载流子的电导率峰 $\sigma(\omega)$．从 $\omega\approx1.7\,\mathrm{eV}$ 开始的明显上升来源于带间跃迁，表明其电荷转移型能隙宽度约为 1.7 eV．在 1.7 eV 以下 $\sigma(\omega)$ 的扁平行为一般认为不是 CuO_2 平面的本征行为，远红外低频区 $\sigma(\omega)$ 的一些精细结构来自光学声子的贡献．当氧含量增加到 $O_{6.4}$—$O_{6.5}$ 时发生绝缘体-金属转变．随着氧含量的进一步增加，T_c 逐渐提高，其 $\sigma(\omega)$ 曲线在图中依次上升．最上面一条曲线对应于 $YBa_2Cu_3O_7$，$T_c=90\mathrm{K}$ 的样品．容易看出，这几条金属相的 $\sigma(\omega)$ 的曲线至少包括两个分量：以 $\omega=0$ 为中心的一个狭窄尖峰和从低频率一直延伸到 2 eV 的宽阔分量．通常低频端 $\sigma(\omega)$ 的尖峰应满足 Drude 公式：

$$\sigma(\omega)=\omega^2_{\mathrm{p}}\tau/4\pi(1+\omega^2\tau^2)$$

这里 $\omega_{\mathrm{p}}=[4\pi ne^2/m^*]^{1/2}$ 是等离子频率，τ 是与频率无关的准粒子寿命．上式在 $\omega=0$ 的极限恰好是直流电导率的公式 $\sigma=ne^2\tau/m^*$，因而 τ 可以由直流电导率决定．但是简单 Drude 公式对 $\sigma(\omega)$ 实验曲线的拟合很不理想，尤其在 $\omega\gg k_{\mathrm{B}}T$ 的中红外频区，实验曲线比Drude 公式结果的下降要缓慢得多．解释实验 $\sigma(\omega)$ 曲线，特别是中红外频区的异常行为的一个唯象方法是在Drude 公式基础上引入随频率变化的散射率 $1/\tau(\omega,T)$．一个与实验拟合的公式是

$$(\hbar/\tau)^2=(\alpha k_{\mathrm{B}}T)^2+(\beta\hbar\omega)^2$$

α 和 β 是数量级为 1 的常数．公式右方的第一项表示载流子与低频元激发(如声子)的作用，第二项表示与远大于声子频率的元激发的作用．

(5) 喇曼光谱

喇曼光谱涉及两个光子：一个射入，另一个被晶体非弹性地散射放出，并伴随着声子或磁子的产生和湮灭，或伴随着电子的元激

发．我们这里只想强调指出，为了拟合电子喇曼散射谱的反常行为，对散射弛豫率 $\Gamma(\omega,T)$ 也需要两项：

$$\Gamma(\omega,T)^2=(\alpha k_B T)^2+(\beta\hbar\omega)^2$$

这与前面修正的 Drude 公式是完全相同的．唯象公式形式上的相同，似乎表明光电导和电子喇曼散射的两种反常行为有相同的起因．另外喇曼光谱中某些声子峰谱线，如 Ba 的 $116\,\mathrm{cm}^{-1}$ 模、反相位的平面氧模 $340\,\mathrm{cm}^{-1}$，具有 Fano 类型的不对称性．通常归因于电子声子耦合作用存在的证据(图 9-11)．当然还不能确定电声作用在超导机制中的相对重要性．$YBa_2Cu_3O_7$ 非孪晶单晶的喇曼光谱实验还进一步给出偏振测量沿 a,b 方向的不同情形．结论是沿 CuO 链有附加的较强的电子散射作用．结合光电导测量给出的 CuO 链和 CuO_2 平面上载流子各占一半的估算，以及最近测量中给出的 CuO 链载流子对费米面有贡献、但巡游性很差的实验结果，这些对于我们在本章文献[2]中指出的载流子分布的图象是进一步的补充和支持．

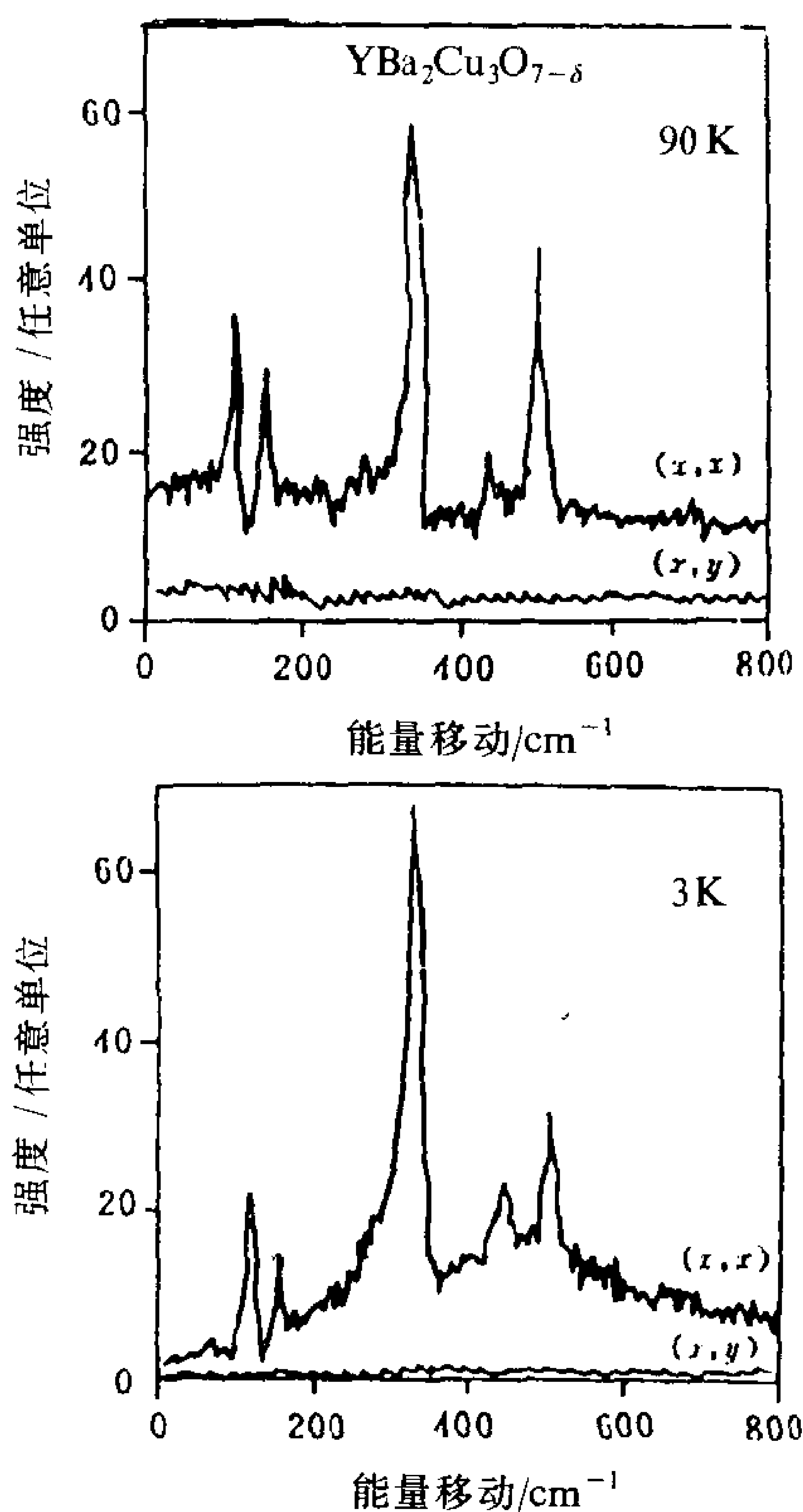


图 9-11　喇曼光谱

资料来源：M.V.Klein, "Strong Correlation and Superconductivity", eds. H. Fukuyama et al., p.226.

(6) 自旋交换关联

前面几段主要涉及到了高温超导铜氧化物系统中电荷元激发的特征．本小节转入磁学性质的讨论．主要涉及的将是自旋元激发．

在高温超导材料中，表现强关联特性的自旋关联及其涨落是高温超导体区别于常规超导体的最重要的特点之一．中子散射、μSR(μ介子散射共振)、核磁共振等的测量研究受到了特别的重视．它们有的是宏观平均探测，有的是微观局域探测．它们从不同的视角，相互补充，提供了磁有序、弛豫率等的反常行为，向传统理论提出了严重的挑战．成为了研究注目的焦点．自旋关联及其涨落在输运性质中的反映，如：自旋隙(或赝隙)的变化趋势和对其本源的研究，近年来也受到注意．

磁学性质研究由于牵涉的实验手段较多，理论背景有一定的难度，概述高温超导体的磁学性质并描绘出一个简单的物理图象是不容易的．例如，目前已有的大多数综述文章中很少谈及磁化率χ的测量，就是因为需要有关于2维反铁磁海森伯(2D-AF-Heisenberg)理论的全面知识．下面我们简要介绍几个已取得共识的物理结论，以他们为中心，比较La系及Y系的异同．也会涉及目前待解决的一些问题．

(A) 几个主要问题(以La系为主作介绍)

层状CuO_2材料的结构及磁结构是十分精致和变化多样的．由于需要生长出大而高质量的单晶，目前的研究主要集中于$La_{2-x}Sr_xCuO_4$及$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$．$La_2CuO_4(x=0)$表现出是非常接近理想$2D-s=1/2$-方点阵Heisenberg-AF的一个具体的实体．存在有2DAF向3DAF的转变．这种转变是CuO_2层中的短程磁关联保持(关联长度有几十纳米)的情形下，借助CuO_2层间的弱耦合，实现3D长程反铁磁有序．具体一点说，Cu离子的电子组态是$3d^9$，即3d壳层中的$d_{x^2-y^2}$轨道上有一个空穴，带有自旋1/2．最近邻Cu离

子间存在着强的反铁磁超交换作用．交换能 $J_{//}$ 约为 100～130 meV．CuO_2 层之间只有很弱的耦合，$J_{\perp}$ ，它比 $J_{//}$ 小几个数量级．$J_{//}$，$J_{\perp}$ 共同决定了 3D 长程反铁磁有序．有序温度 $T_N \approx 330$ K．在 $T<T_N$ 时 Cu 的自旋是三维反铁磁排列．当 $T>T_N$ 时，并不像一般的各向同性反铁磁体转变为无序的顺磁体，而是转变为 CuO_2 层内的短程反铁磁有序．早期对自旋磁化率 χ_s 曲线(见图 9-12)的迷惑或误解，就是由于未了解 La_2CuO_4 的这一 2D～3D 跨越的特性造成的．这个问题后来由中子散射、μSR 等实验及认真的理论分析所解决．当 $T<T_N$，中子散射出现 3DBragg 磁相干峰 (100)，(011)，(031)，(120)，(300) 等 (见图 9-13)． $T>T_N$ 出现典型的 2 维带 (rods - ridge)．(见图 9-14) 动力学行为可用传统的自旋波理论描述．对于 La_2CuO_4 确定了参数关系为：$J_{//} \gg T_N \gg J_{\perp}$ ．在温度略高于 T_N 时，反铁磁短程关联长度 $\xi \approx 200 \sim 400$ Å．Cu 离子的局域矩 μ 的测量值远远偏离自由 Cu 离子的值 1.14 μ_B，也偏离计入量子零点振动的修

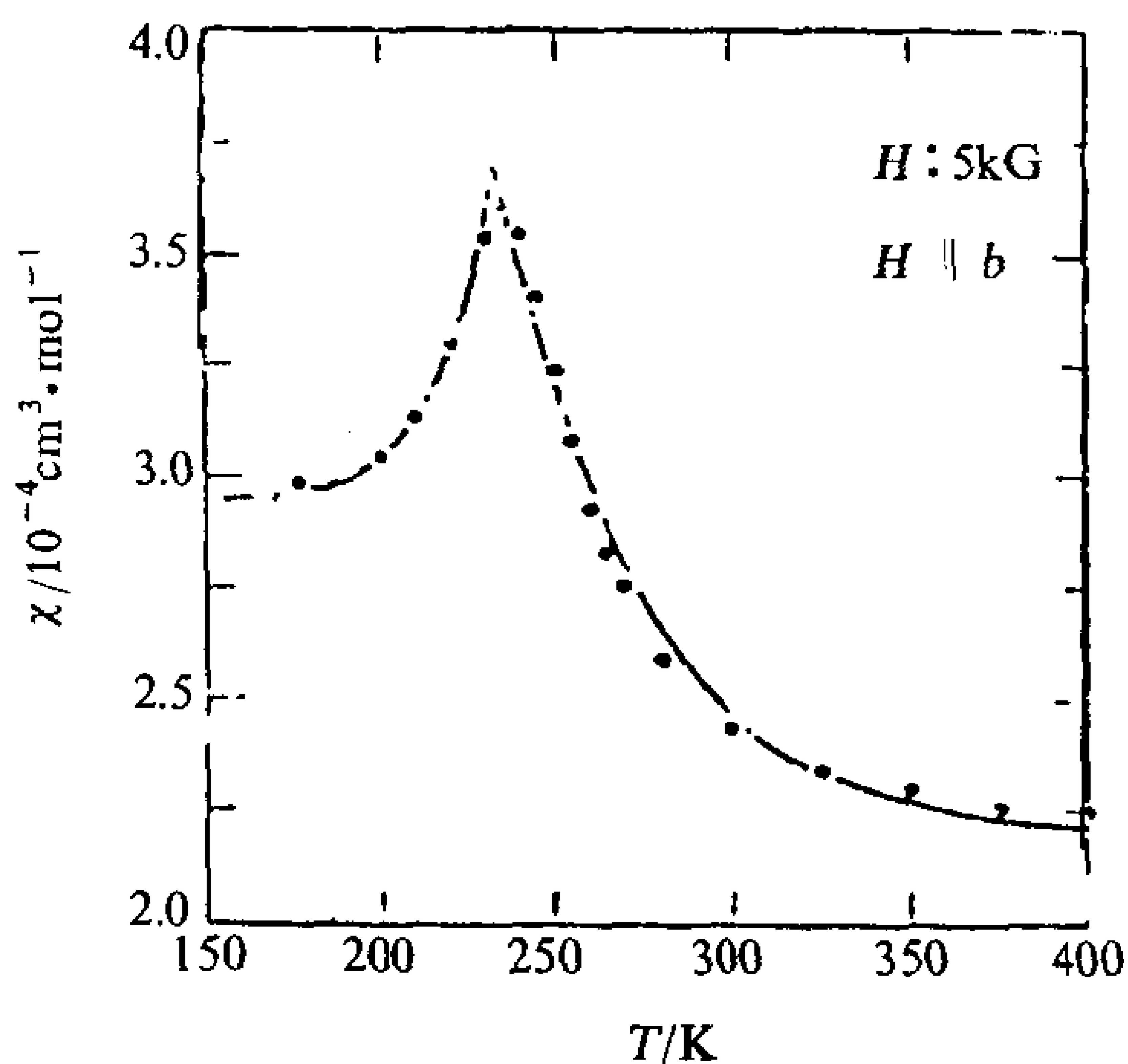
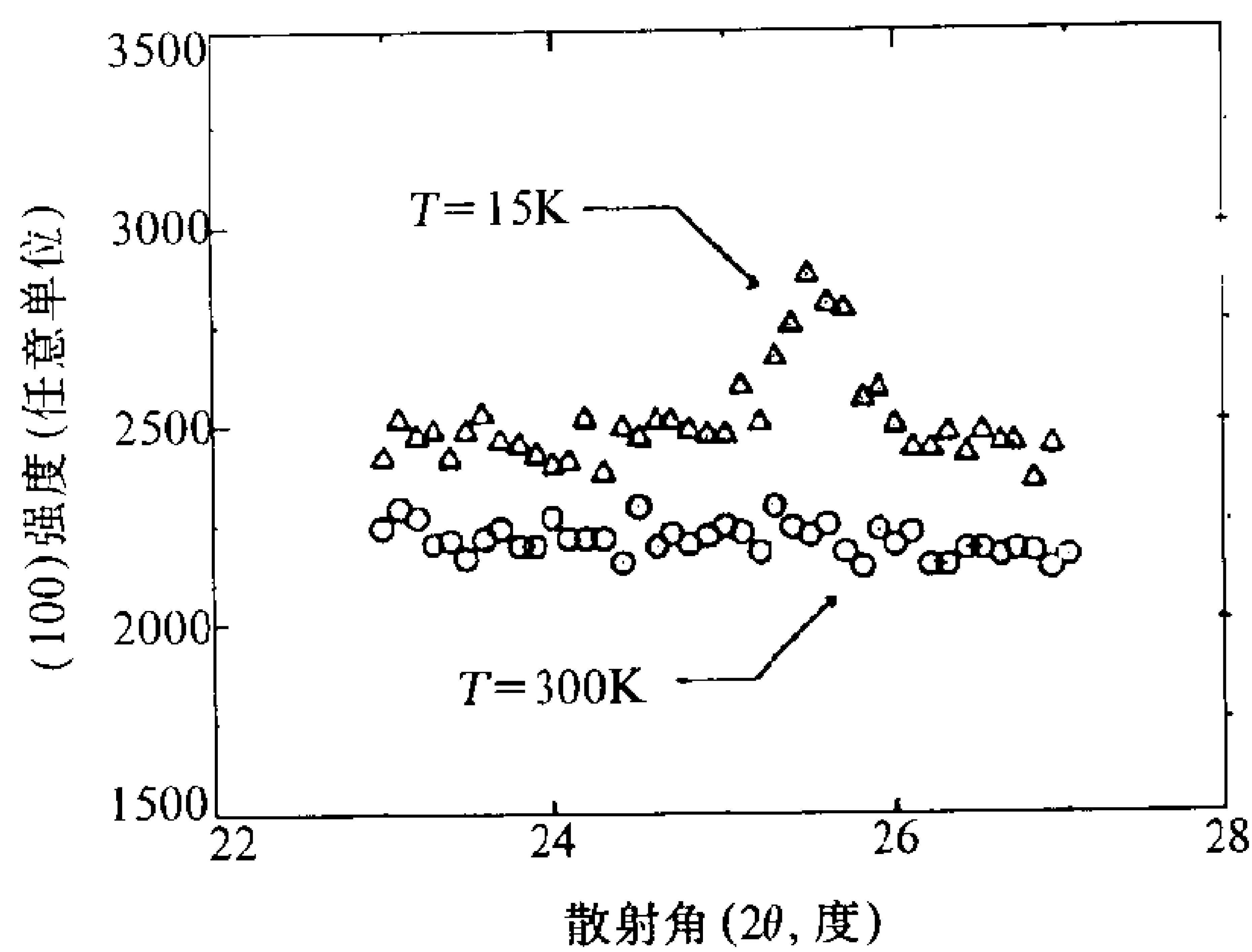
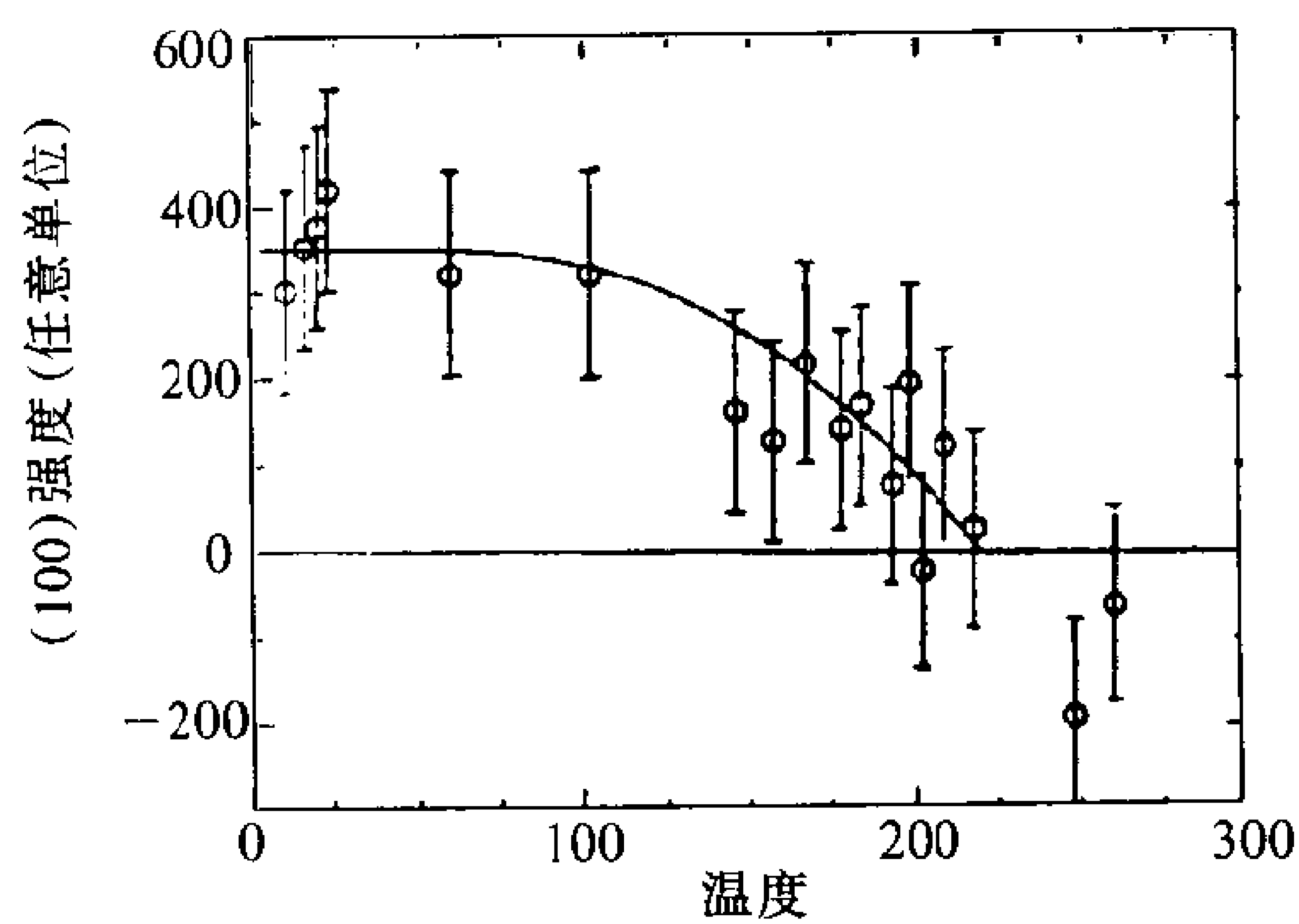


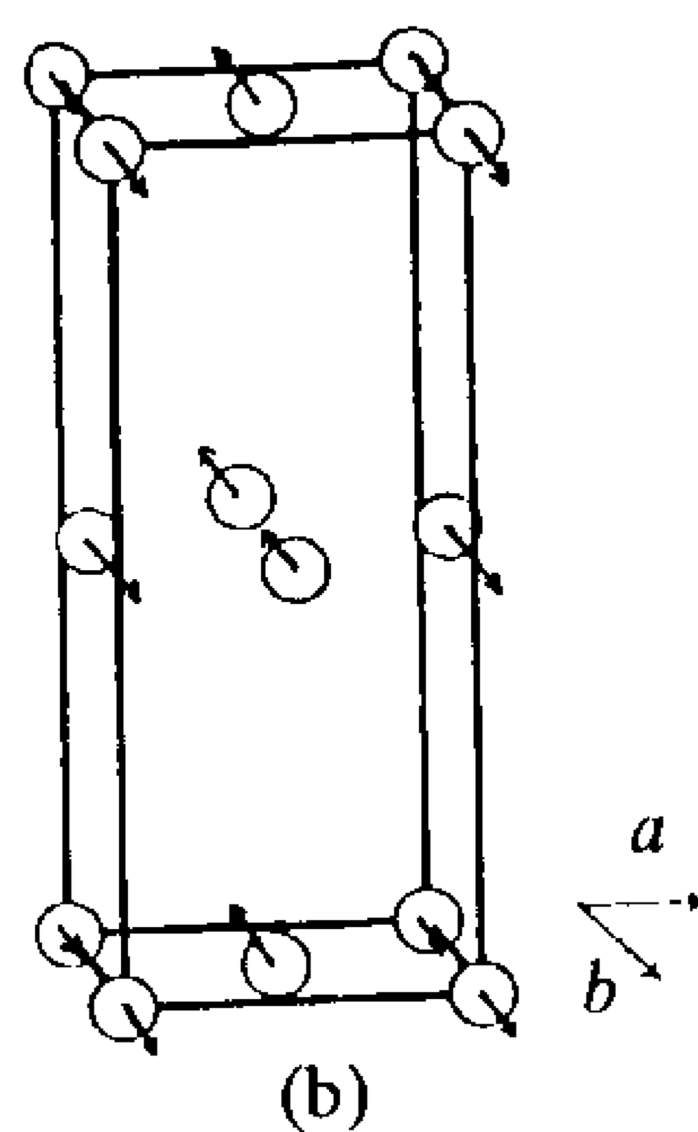
图 9-12 体(静)磁化率

资料来源：R.J. Cava, *Phys. Rev.* B35, 8422(1987).





(a)



(b)

图 9-13

资料来源: D. Vaknin, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2863(1987).

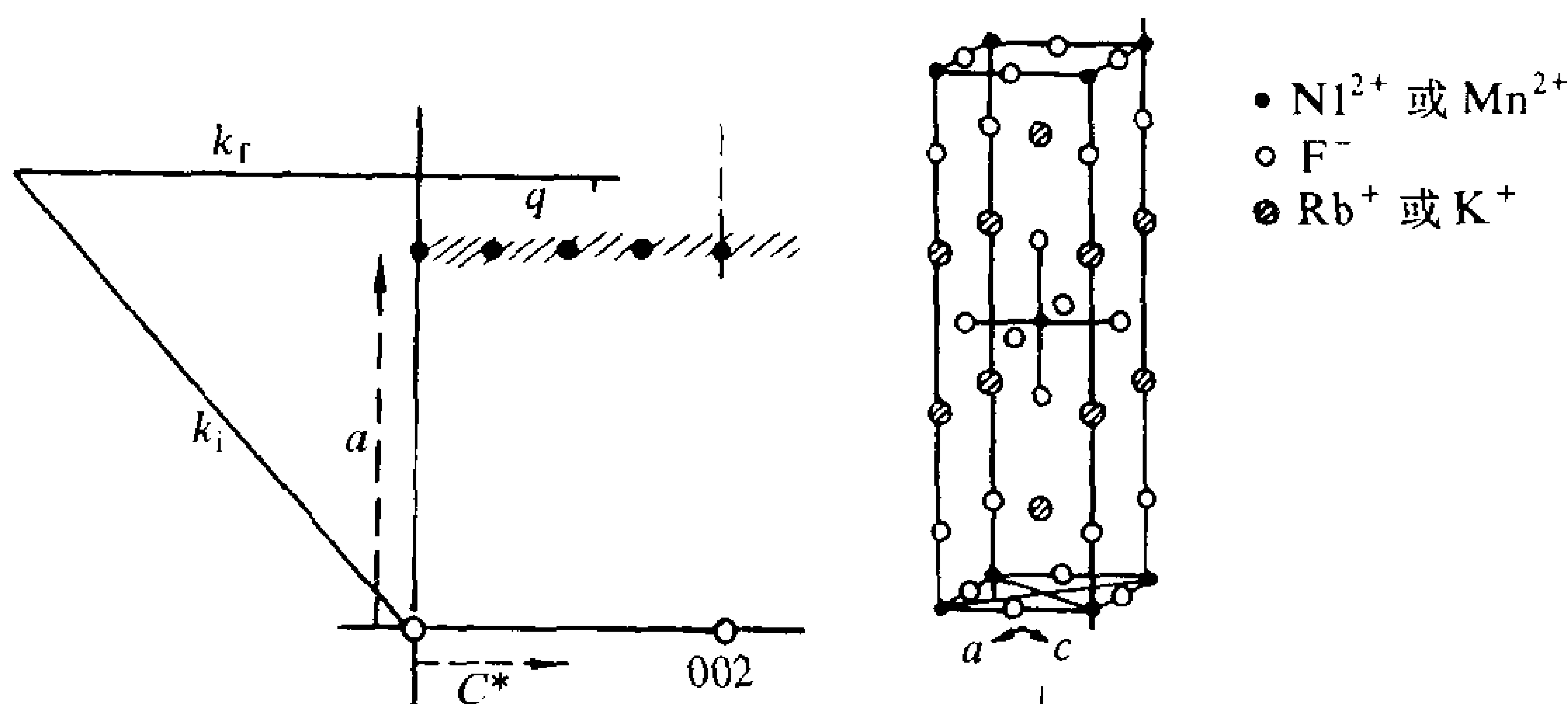


图 9-14 2D rods(阴影区)
资料来源: R. J. Birgeneau, *Phys, Rev.* B3, 1736(1971).

正值 $0.62\mu_B$,而是 $0.48\mu_B$. 这是一个尚未认真解决的问题. 关于 cant(倾斜)相关的铁磁分量(垂直平面方向)及平面内的各向异性,就不在这里赘述.

CuO_2 层中的磁关联非常灵敏于氧离子位上出现的空穴. 当 Sr 的置换量 $x \neq 0$, 用少量的 Sr 置换 La, 多余的空穴转移至 CuO_2 层中. 氧位空穴 O 的自旋与其两侧的 Cu 离子自旋的强烈耦合,导致紧邻 Cu 离子的局域铁磁排列,破坏了长程反铁磁有序. 因为 Cu 离子与 Cu 离子的交换积分是 ~0.13 eV,Cu 离子与 O 离子间的交换积分可能超过 0.5 eV. 当 $x \sim 0.0175$ 时,3DAF 长程序不再出现. 瞬态自旋关联长度 ξ 约等于氧位空穴之间平均距离的数量级. (见图 9-15)电阻测量表明在 $0<x<0.0175$ 的掺杂(或置换)量的区域内,服从变程跳跃的指数率行为 $\exp(T_0/T)^{1/4}$, 这个区域中的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 是绝缘相.

继续加大置换量至 $0.02<x<0.06$. 自旋关联长度 ξ 随 x 增加继续减小,满足 $\xi \sim 3.8/\sqrt{x}$ 关系,此式表示氧空穴之间的平均距离. 中子及 μSR 实验给出,自旋涨落是纯 2 维的,自旋关联

长度随温度的变化可用: $1/\xi(x,T)=1/\xi(x,0)+1/\xi(0,T)$ 表示，其中随温度的变化项，当 $T<250\,\mathrm{K}$，ξ 与 T 无关. 中子散射(π,π)位的 AF 峰满足简单的 ω/T 的标度函数关系. 随着温度的降低，出现自旋涨落的慢化及冻结，即出现了自旋玻璃态. 表明 Cu 离子自旋磁矩及局域内场的存在. 温度降至 1.8 K 未见 3 维长程反铁磁序及超导电性出现.

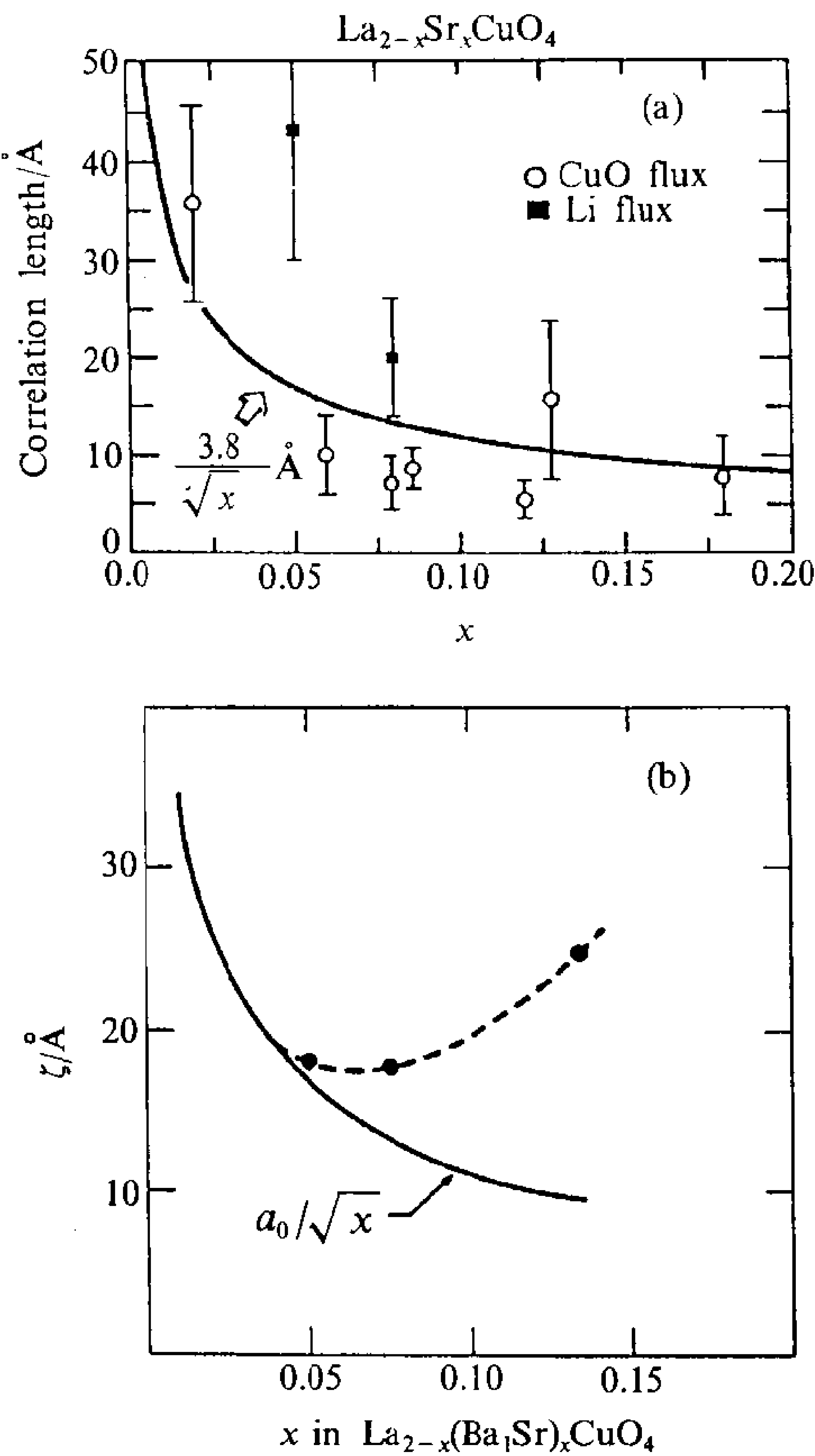


图 9－15　$\xi(x)$

资料来源: R. J. Birgeneau, *Phys. Rev.* B38, 6614(1988).

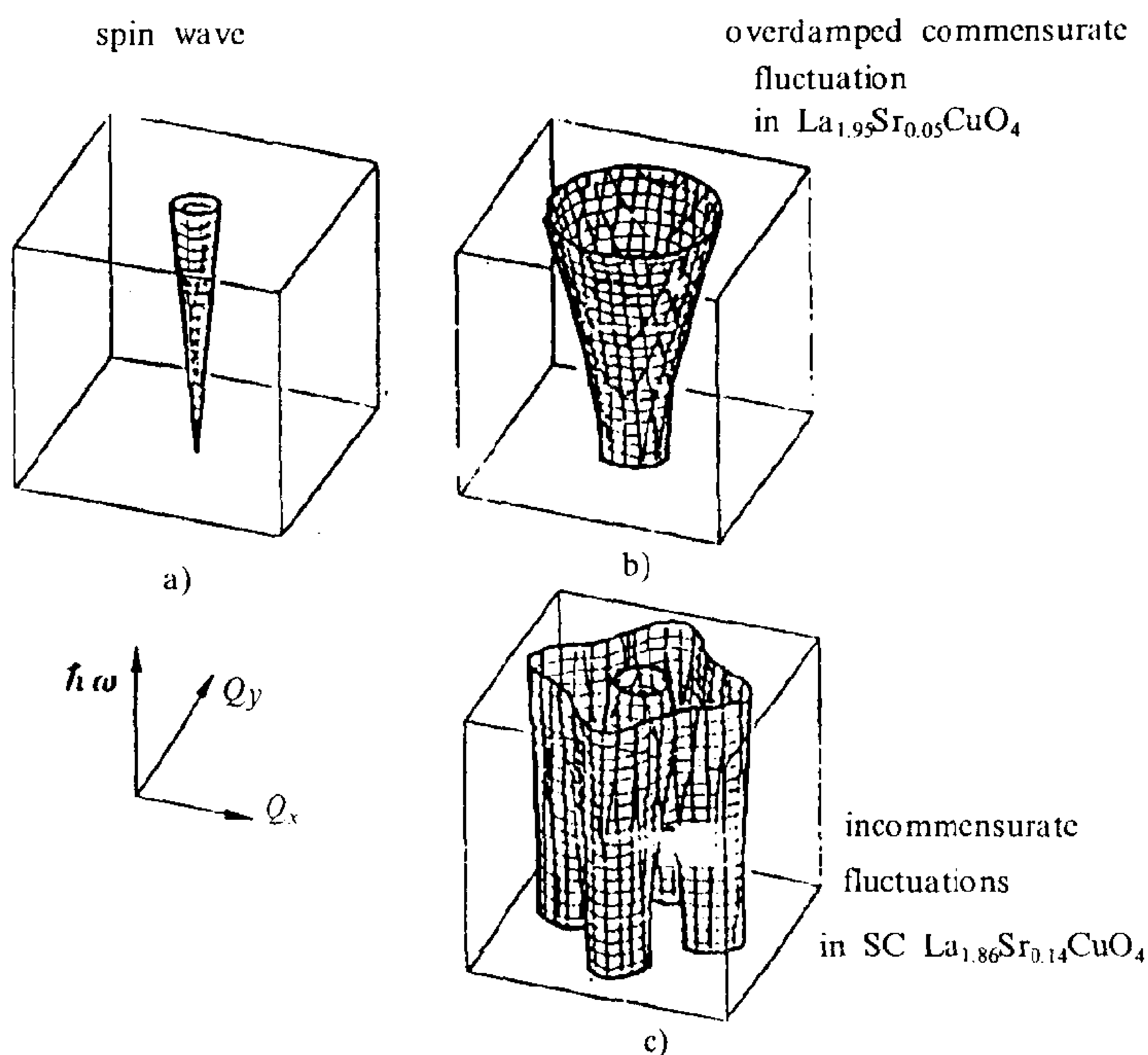


图 9-16

资料来源：G. Aeppli, Preprint, "Lecture Notes for E. Fermi Summer School", Varenna 1992(unpub).

再加大置换量至 $0.06<x<0.14$，进入了所谓的 underdoped 区域，这是相对于最佳置换浓度 x 约为0.14～0.15 而言的．这个区域已呈现金属行为，并出现了超导电性．自旋涨落已是非公度的．由于有相分离和自旋隙，使得情形变得较复杂，还需更多、更仔细的实验工作．

当 x 约为0.14～0.15 时，即置换进入最佳组分区，超导转变温度 T_c 达最大值．当 $T>T_c$ 处于正常态时，自旋涨落出现了非公度行为，(见图 9-16)即中子散射磁相干峰出现的位置偏离了 (π,π) 峰位，

且偏离量 δ 正比于置换量 x. 在低能且 $T<150\,\text{K}$, 自旋涨落随动量锐变. 能量低至 1.5 meV, 自旋涨落持续保持至 T_c 以下的超导态,其非公度特性无明显改变. 在非公度峰 Q 及 $\omega=4$ meV 处,发现了 $\chi''(Q,\omega)$ 随温度的明显变化,在 $T=T_c$ 处有尖峰. 自旋关联长度出现了令人迷惑的 $\xi>3.8/\sqrt{x}$,似乎氧离子空穴对 Cu 离子的 AF 序未能完全的局域破坏,出现了所谓的滤光效应. 指明氧离子被很好的屏蔽了. 最近报道在高度均匀的样品中 ($x=0.15, T_c=37.5\,\text{K}$),证实有超导能隙存在,能量近 4 meV. 请注意,这值明显的小于平均场BCS 的 2Δ 值 (≈ 10 meV). 并讨论了与 d 波配对的关系. 目前从费米液体理论或自旋哈密顿出发的理论解释,似乎都不令人满意.

从上述的简要的描述中可以看出,$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 提供了多彩的磁性相图. 要完全的了解它,尚需大量的工作,特别是高分辨的实验工作. 以便补充、判定或澄清一些结论和细节. 值得指出的,自从发现高温超导以来,人们就试图去理解作为置换浓度函数的相图. 虽然人们的兴趣仍系于超导微观机制. 实际上相图中每一个区域似乎都发现了新的物理内容. 继续分别对它们进行研究是有意义的. 特别是超导电性与短程反铁磁有序的并存. 超导电性似乎是在缓慢的 3 维非公度自旋涨落的背景中发生的. 这个以 Cu 离子自旋为主体的磁行为背景,既有局域特征又有巡游特征. 局域特征表现为有局域场和局域矩存在. 巡游特征表现为非公度涨落,并似乎与费米面有联系,出现在影子费米面的排布中:影子费米面格矢与磁有序的格矢相同. 高温超导现象与奇异的磁性应该不可避免的有某种联系. 目前的理论工作仍是十分初步的. 但是可以肯定,任何成功的理论模型,必定同时解释磁性和超导电性及其间的关系. 的确,在起码的经验水准上,人们惊奇地发现,磁性和超导电性的能量尺度及关联长度是如此的相近!

应当指出,在高温超导相关问题中,研究进展最大的领域之一

可以说是关于2维 $s=1/2$ Heisenberg AF 的研究. Chakravarty-Halperin-Nelson 给出了2维方点阵 Heisenberg AF 的非常有启发性的理论,并被 Hasenfratz-Niedermayer 进一步细化处理. 他们严格地给出了在重整化经典区域中,关联长度的表达式:

$$\xi/a=\frac{e}{8}\ \frac{c/a}{2\pi\rho_s}\exp(2\pi\rho_s/T)\left(1-\frac{1}{2}\left(\frac{T}{2\pi\rho_s}\right)+O\left(\frac{T}{2\pi\rho_s}\right)^2\right)$$

其中 ρ_s 是自旋刚度,c 是自旋波速,即是说人们已经知道了 c、ρ_s 和 J 的精确的关系. 特别是已知 $c=1.18\sqrt{2}\ Ja$ 以及 $2\pi\rho_s=1.15J$, 因而有

$$\xi/a=0.493e^{1.15J/T}\left[1-0.43\left(\frac{T}{J}\right)+O\left(\frac{T}{J}\right)^2\right]$$

最近在2维系统 $Sr_2CuO_2Cl_2$ 上已证实上式与实验明显符合.

过置换区(overdoped)的工作尚十分缺乏. 这个区域对于探察非费米液体行为向费米液体行为过渡以及伴随的超导电性的消失是至关重要的.

(B) Y系与La系的比较

本节中简要补充一些Y系中的磁性质. 总体上Y系与La系的磁性质是相似的. 具体的说,有相似的相图,(见图9-17),可以划分几个不同的掺杂浓度区域,强关联参数有相同的数量级,等等. 他们之间也有一些不同. 比如最佳浓度区域中自旋涨落的公度行为,是否是由于 CuO_2 双层及 CuO_3 链共存的结构特性及调节氧实现载流子浓度变化和转移等因素所致,尚待查明.

下面主要介绍关联参数和自旋涨落的公度行为.

在高质量单晶 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 上的精密测量,选取了系列典型样品,进行了系统的研究. 除 $YBa_2Cu_3O_6$ 外,还有 $x=0.15$, 0.30, 0.37, 0.45, 0.51, 0.63, 0.66, 0.69, 0.92, 0.94等组分的样品.

四方绝缘相对应的氧含量是 $x=0-0.4$. 例如,在 $YBa_2Cu_3O_{6.15}$

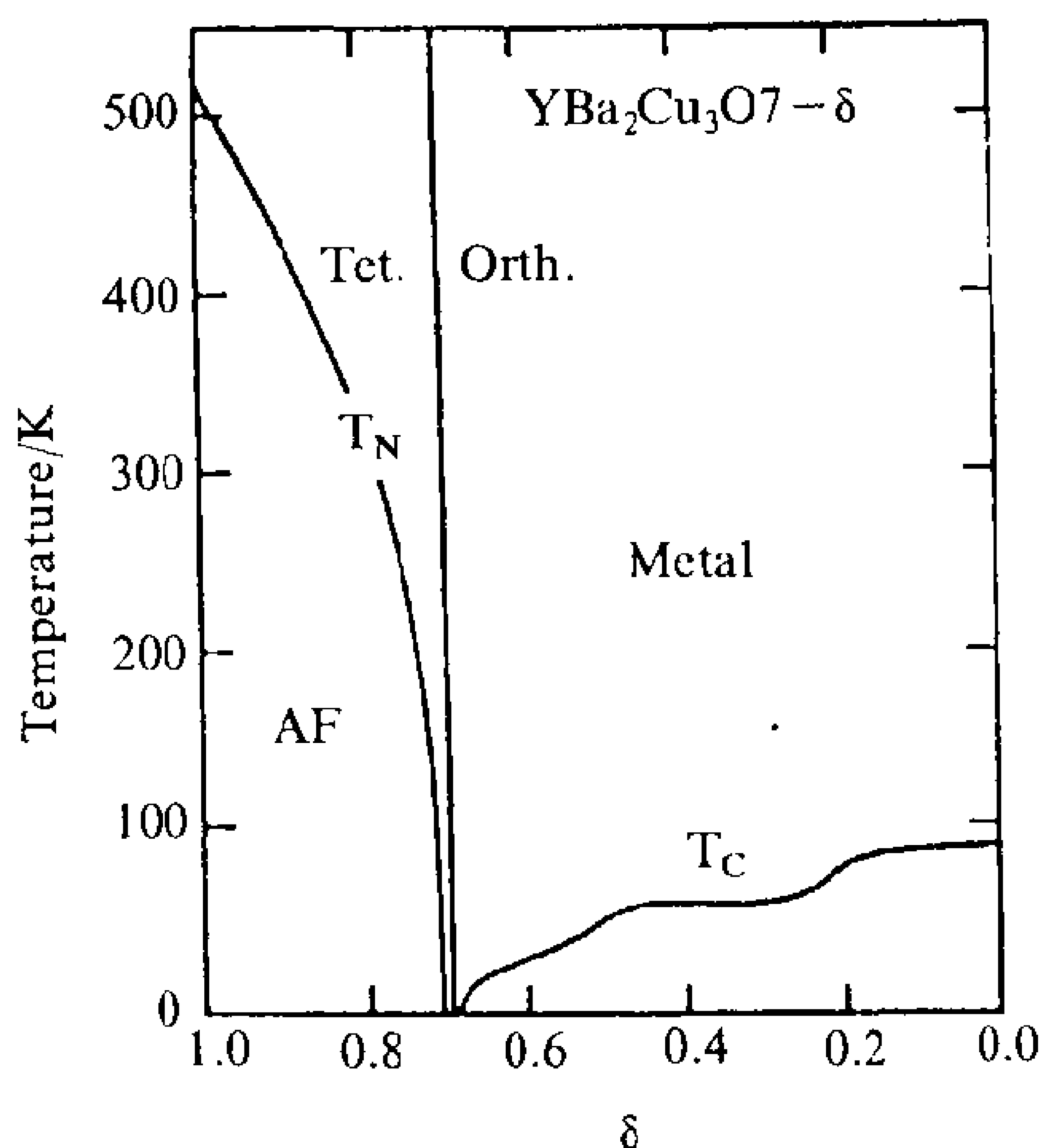


图 9-17　Y 系相图

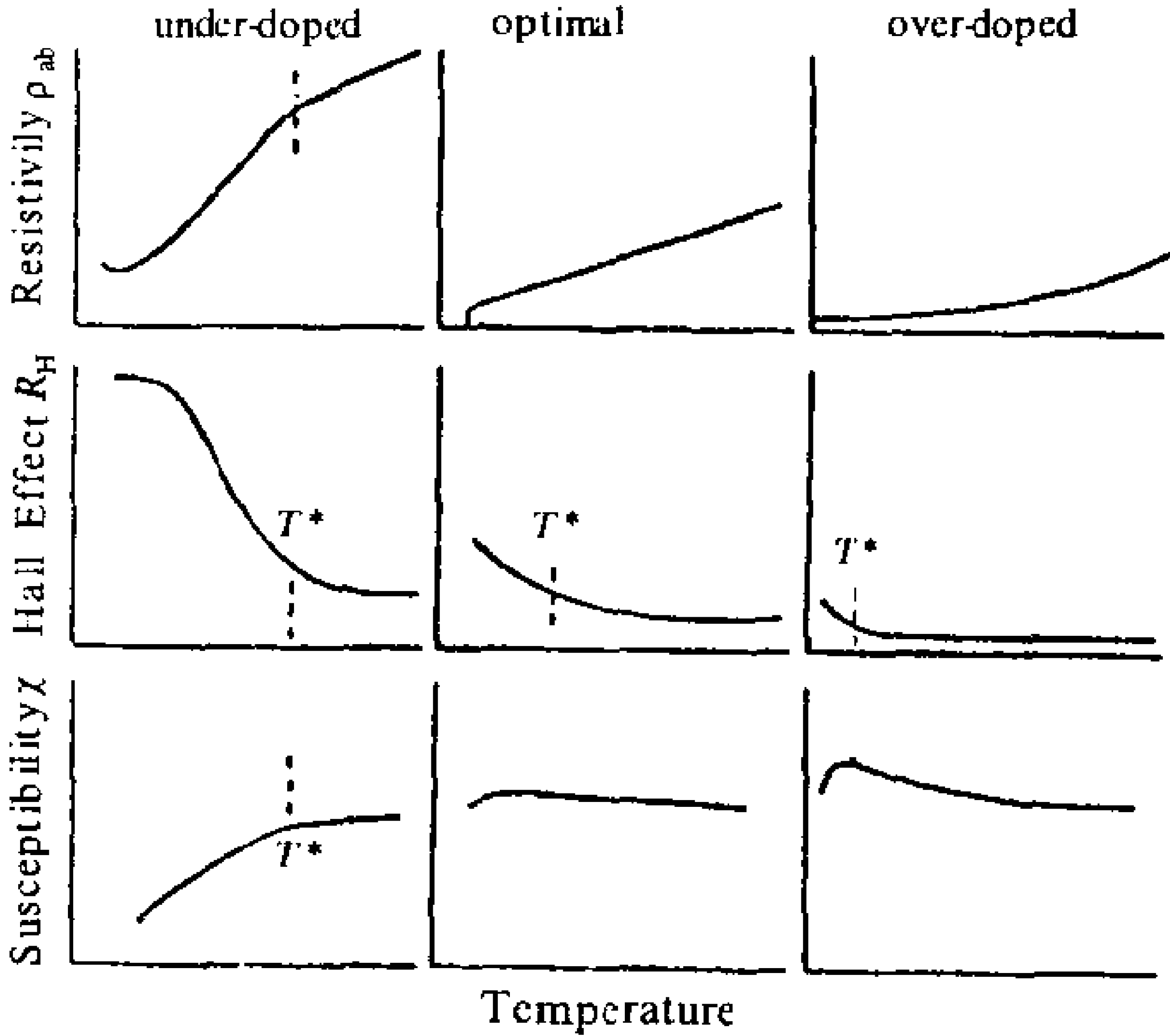
资料来源：Y. Koike, *Physica* C 159, 105(1989).

样品上的测量给出双层内的交换耦合 $J_{\perp 1} \geqslant 8$ meV, 双层间的交换耦合 $J_{\perp 2} \sim 0.04$ meV, 层内的交换耦合 $J_{//} \sim 120$ meV. 双层间与层内交换耦合的比值 $J_{\perp 2}/J_{//} \sim 3 \times 10^{-4} \gg 10^{-5}$ (La_2CuO_4 中的比值). 最大 3 维 AF 温度 $T_N = 500$ K(大于 La 系中的 300 K). 最大的 Cu 离子自旋矩 $(x=0)\mu \sim 0.66\mu_B$, 很接近自旋波理论的预期值. 当 $T \sim T_N$ 时也出现 2 维 ~3 维 AF 序的跨越. 即使在 $T > T_N$ 的 2 维情形中, 双层内仍有较强的垂直方向的耦合. 3 维反铁磁有序, 与在 La 系中一样, 随空穴的掺入而受到很大的影响. 由于仅在 $x \sim 0.4$ 附近, 才有明显数量的空穴从库区转入 CuO_2 内, 才显现出反铁磁有序温度 T_N 的急速下降. 动力学自旋关联在金属态中仍存在.

在超导样品中最先观测到自旋激发谱中有明显的温度依赖, 并有能隙, 这个能隙是在较低的温度下被打开的. 这个能隙的边界为 28 meV. 这个发现, 最近已经被联系到电阻测量中的赝隙,

及 $\chi(T)$ 和霍耳系数温度依赖中的反常转变温度 T^*(见图 9-18).但对这个问题的理解尚未建立起来. 关于 41 meV 峰已被识别为声子峰.

在超导样品中,自旋涨落是公度的. 就是说没有观测到 La 系超导样品中观测到的低能非公度自旋激发. 观测到的是公度的激发行为. 公度行为是指磁化的波矢保持在(π,π)(以格矢为单位). 或者说动力学磁化在反铁磁波矢处有确定的峰. 反之,非公度行为的磁化波矢偏离(π,π)一个与单位格矢无关的有限量. 这里涉及到公度相的稳定性问题,对此问题的研究仍在进行中.



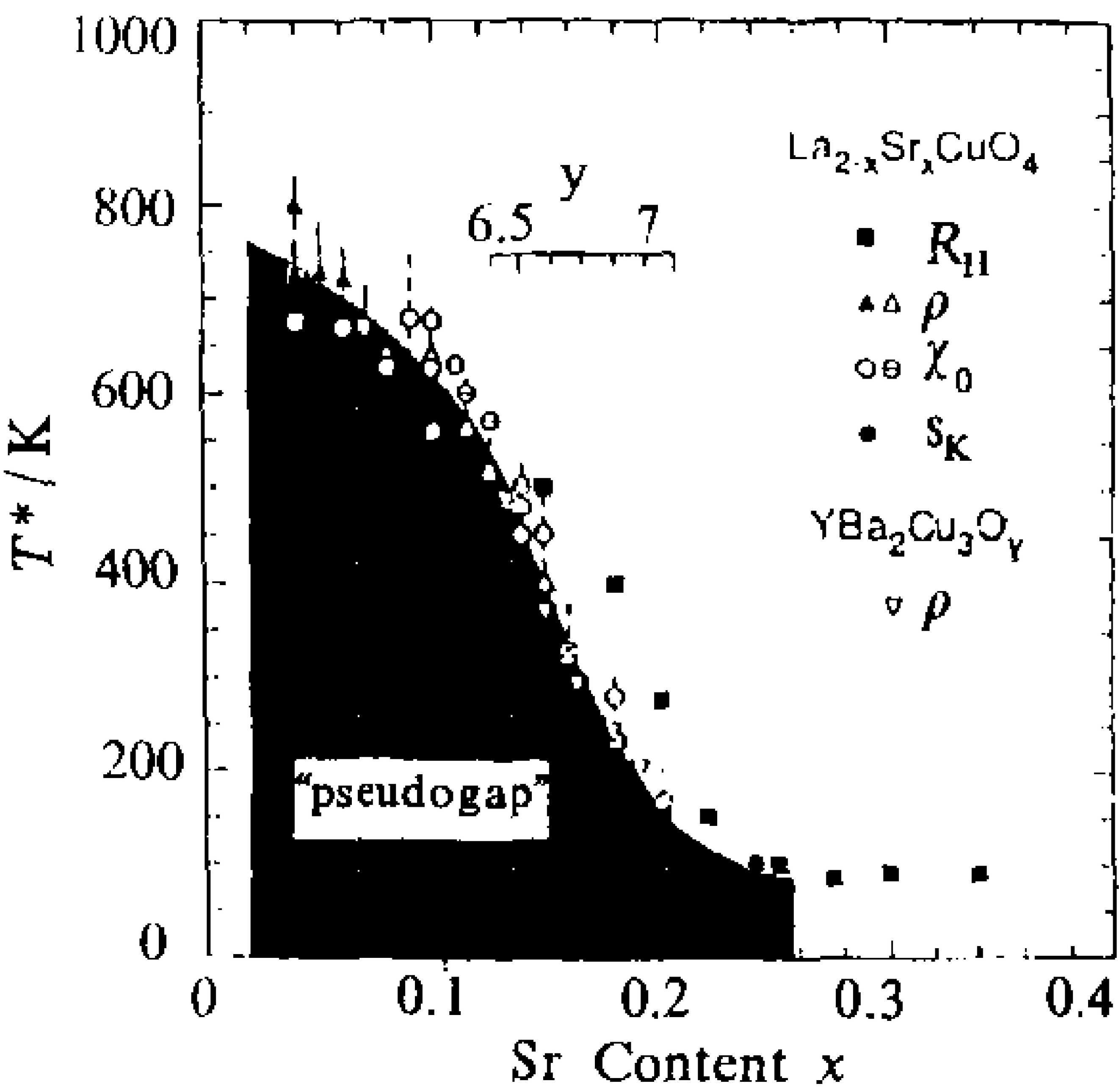


图 9-18 自旋赝隙及 T^*

资料来源: B. Batlogg, *Physica* C 235—240, 130(1994).

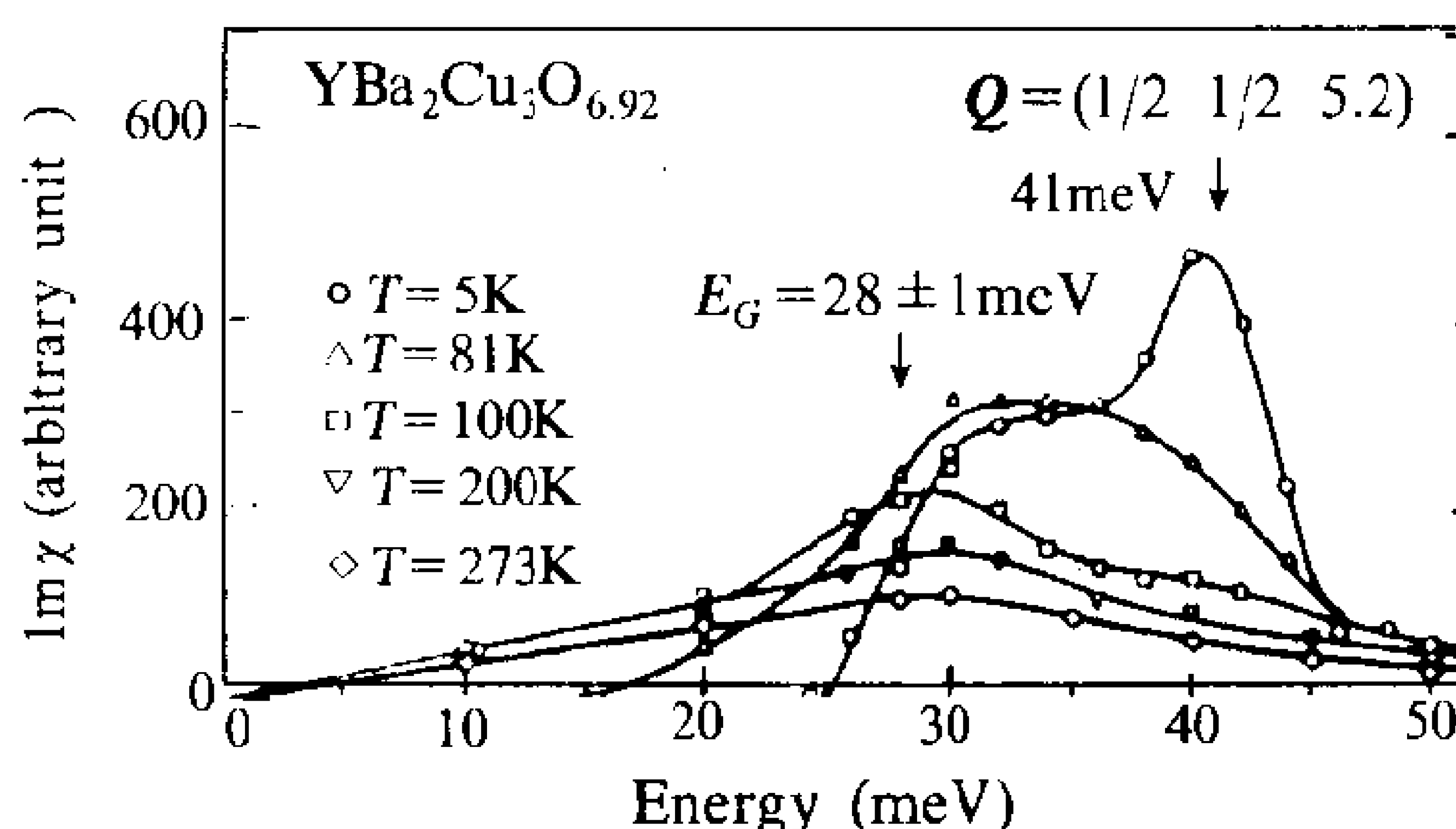


图 9-19 Y 系的公度响应及能隙 $\chi''(\boldsymbol{Q},\omega)/\omega,T$

资料来源: G. Aeppli, Preprint, "Lecture Notes for E. Fermi Summer School", Varenna 1992 (unpub).

(C) 目前待解决的一些问题

要完整提供出高温超导体磁性质的实验数据,还有许多工作要做. 包括扩展到 Bi、Tl、Hg 系. 即使是 La 系和 Y 系,各种测试手段的较完全的互相印证也未完成.

、 La 系、Y 系的研究已为我们提供了大量而丰富的信息,对磁相图中蕴涵的本征属性已做了许多有意义的工作. 在这里不能一一介绍. 在前面几小节中,对磁现象的描述,已经包含了许多已取得共识的理解. 当然,尚有许多问题有待深入研究. 例如,自旋隙的演变及本源、公度与非公度的原因及其稳定性、自旋元激发是单分量还是双分量等. 与超导机制联系的更有许多问题有待探察,在最佳浓度附近,从稍低浓度组分变到过掺杂区,涉及到超导电性从无到有再到无、反常金属相过渡到正常金属相等,特别是过掺杂浓度区是目前研究中实验数据比较少的区域.

总之,在相图中磁有序与超导电性区域相近甚至共存,以及丰富的自旋动力学现象向实验和理论工作者都提出了非常严重的挑战.

(7) Knight 位移和自旋点阵弛豫

前节中我们更多侧重在中子散射、μSR、χ 的测量关于自旋交换关联的信息. 实际上 NMR,NQR 也为我们提供了重要的磁性

反常现象．从局域探察的视角给出了重要的补充信息．下面简述 Knight 位移 K_s 和自旋点阵弛豫率 $1/T_1$ 的一些结果．

电子自旋磁化率 χ_s 是一个十分重要的物理量．对它的直接测量是比较困难的,特别是它随温度的变化行为．要估算和扣除许多同时出现的贡献,Van Vleck 轨道贡献 χ_{vv} 、闭壳离子实的抗磁贡献 χ_{core} 和磁性杂质离子的贡献.(见图 9-20)

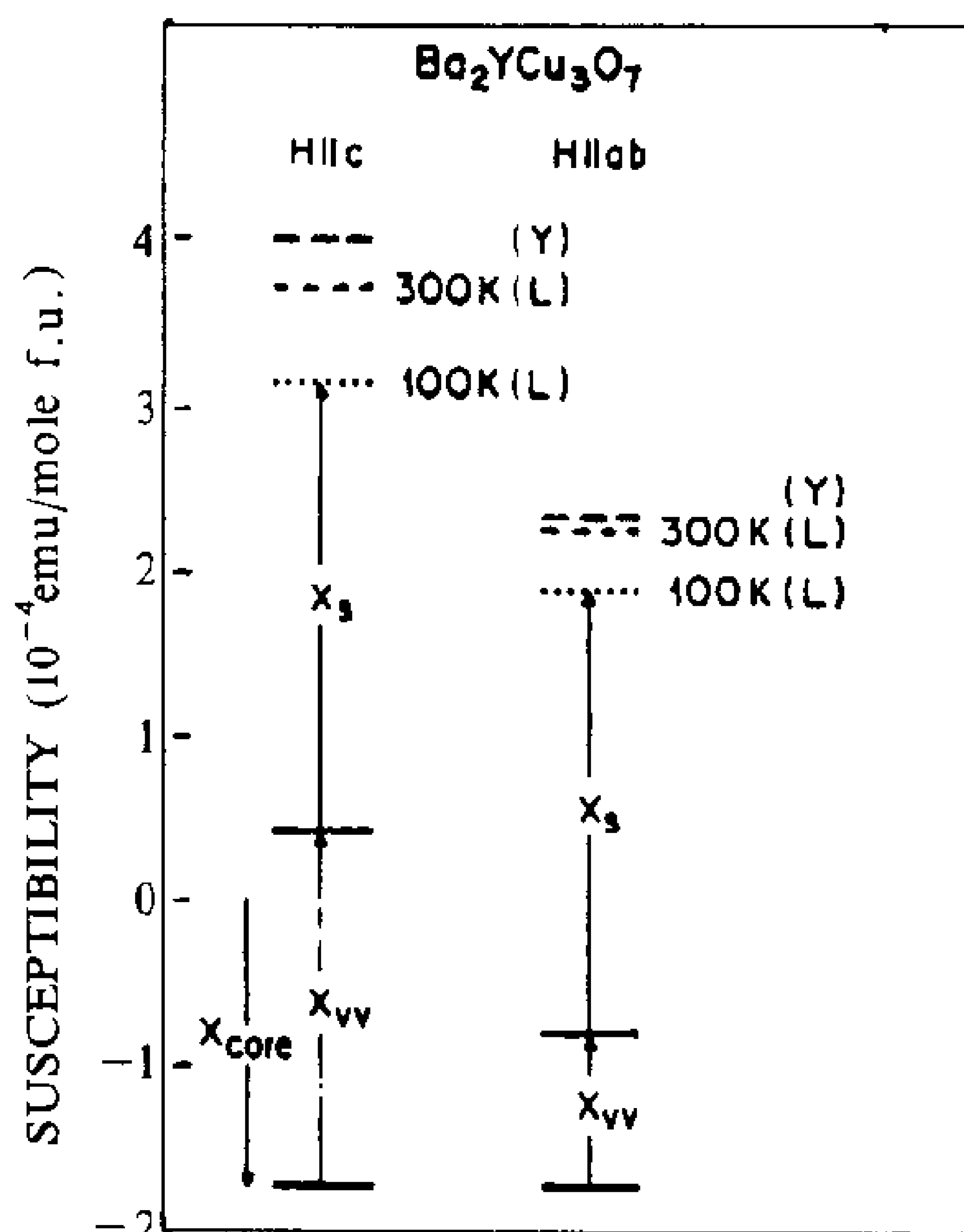


图 9-20　磁化率的分解

资料来源：B. Batlogg. in "High Temperature Superconductivity", *Proc. at Los Alamos.* 1989, p.45.

NMR 共振频率的 Knight 位移是核自旋与价电子自旋之间的超精细作用所致．它与电子自旋磁化率相对应．核自旋与价电子自旋的互作用可以等价为价电子平均自旋磁化导致一个内磁场,对外加磁场进行修正．因而这个修正应该正比于平均自旋磁化 $M_s=\chi_s H$ ，即 Knight 位移正比于 χ_s．可定量的表示为

$$k_s=\alpha\chi_s/(\gamma_n\gamma_e\hbar),$$

式中 γ_n, γ_e, α 分别是核的旋磁比、电子的旋磁比和超精细耦合常

数. α 对不同的核有不同的值,它的各向异性导致 k_s 和 χ_s 之间的复杂依赖关系. 关于耦合模型及其细节我们不在这里介绍. 这里强调指出,χ_s 是与温度有关的,它不像朗道费米液体理论所预言的常数行为. 并且 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 超导样品 ($T_c \sim 90$ K)显现出的 Cu(2)、O(2,3) 及 Y 核的 k_s (即 χ_s) 有相似的温度行为. 有人据此而主张自旋元激发是单分量的.

NMR 还为我们提供了自旋点阵弛豫率 $1/T_1$. 它表征自旋磁化强度从偏离平衡态的状态趋向于平衡值 M_0 的平均速率

$$\mathrm{d}M(t)/\mathrm{d}t = (M_0 - M(t))/T_1$$

T_1 又称为自旋点阵弛豫时间. 根据散射理论可知:

$$T_1 T k_s^2 = C$$

常数 C 与电子-电子之间相互作用强弱有关. 这就是著名的 Korringa 关系. 在高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 正常态中观察到的反常行为主要表现为:Cu(2) 和 O(2,3) 的 $1/T_1$ 有很不同的温度行为,(见图 9-21).

Cu(2) 的 $1/T_1$ 对温度的依赖较弱,大大偏离 Korringa 关系,偏离主要发生在 $T > T(= 100 \sim 50$ K) 的区域. 可以用

$$1/T_1 \sim a + bT$$

来表示. a,b 是与温度无关的常数. O(2,3) 和 Y 核的 T_1 定性的符合 Korringa 关系. 这个情况与 Knight 位移给出的信息相反,似乎不支持自旋单分量元激发模型.

还有,60 K 超导体与 90 K 超导体 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 两类样品的正常态 $1/T_1$ 温度变化行为差别很大.

在超导态中也有反常. 自旋点阵弛豫与传统的 s 波超导体不同,没有 BCS 理论预言的相干峰;随温度下降的变化不是指数率而是幂率行为.

上述反常行为与自旋隙的存在及 d 波配对的关系是目前研究的热点之一.

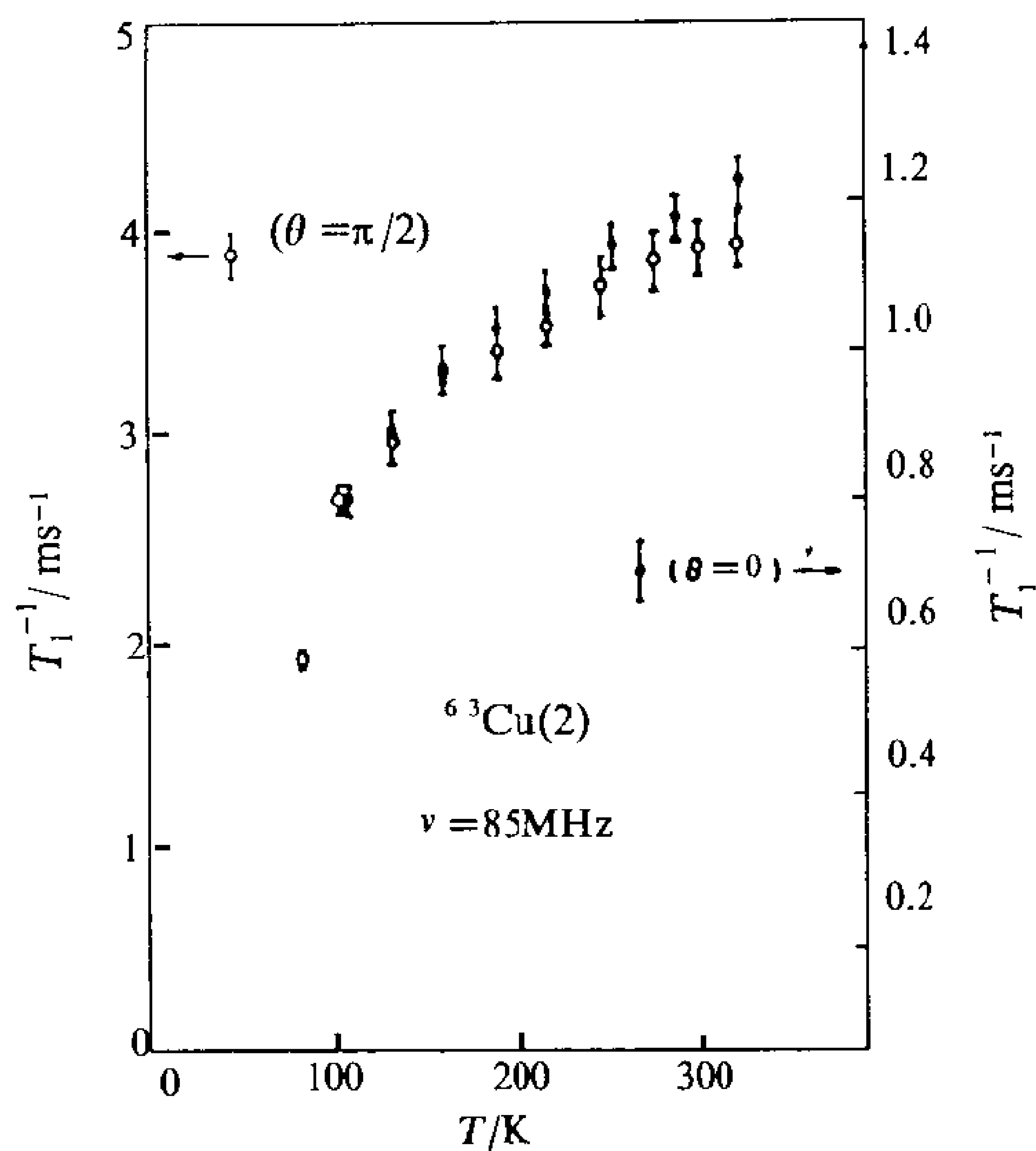


图 9-21a　自磁点阵弛豫率，Cu(2) 位

资料来源：T. Walstedt Mechanisms of "High Temperature Superconductivity". H. Kamimura et al, Springer Verlag 1989, p.317.

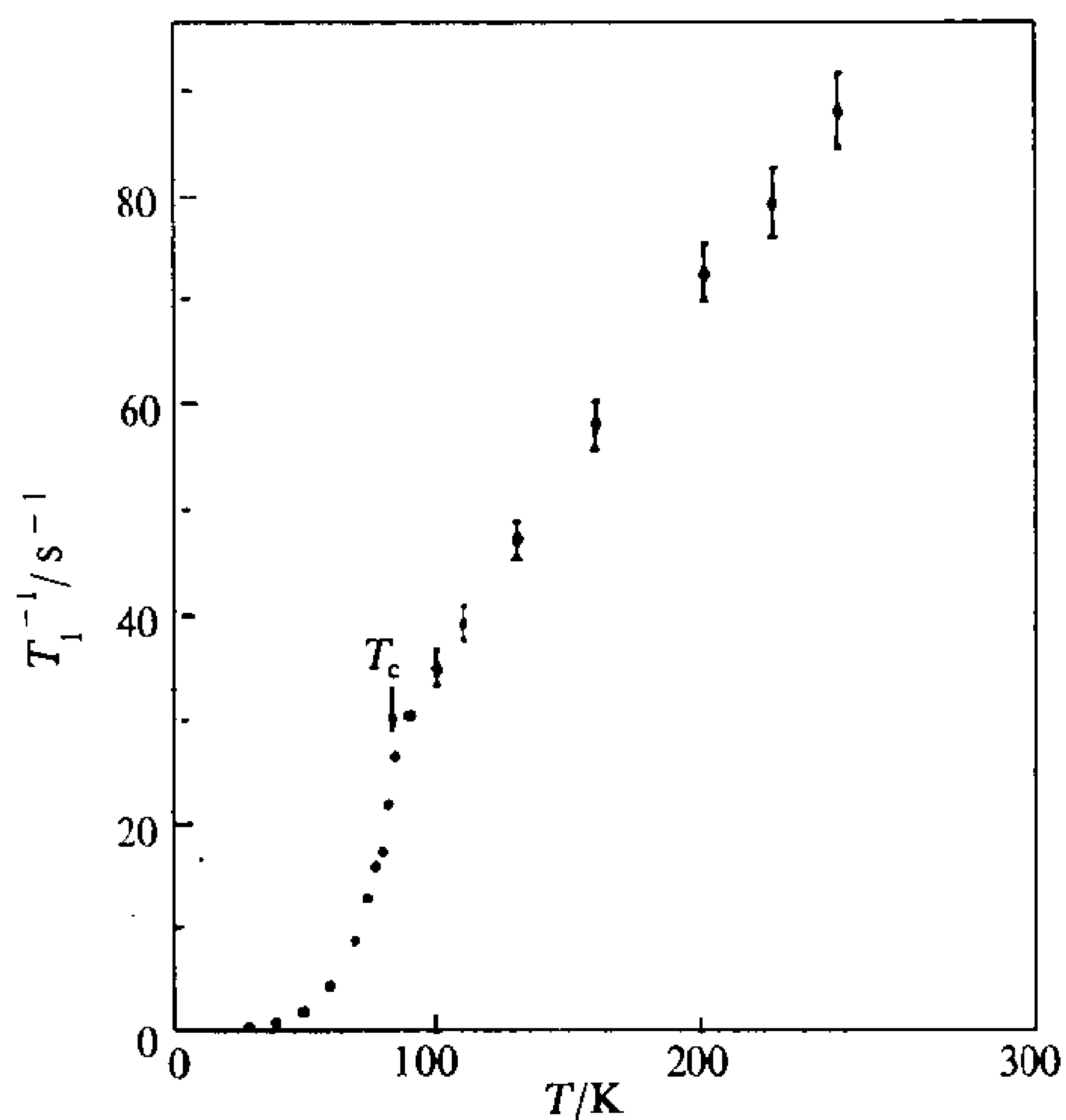


图 9-21b　自磁点阵弛豫率，O(2,3) 位

资料来源：P. C. Hammel, *Phys. Rev. Lett.*63,1992(1989).

4. 常规费米液体理论的失效

在高温超导铜氧化物实验发现的激励下，近几年，人们沿着不同的方向精心地研究多体物理学. 在研究许多电子系统的物理性质时常规多体方法的失效，是由于电子间的相互作用特别强，达到了传导电子带宽的量级甚至更大. 在50年代，苏联科学家朗道提出的费米液体理论，是对相互作用电子系统的一个唯象学的描写. 朗道费米液体理论使人们能够理解在真实金属中的元激发为什么可以在弱相互作用电子气体图象的框架中被较好地描写. 多体理论以及朗道费米液体理论受到限制的最明显的例子出现在过渡金属氧化物系统中. 在那里能带是窄能带，电子间的相互作用是强的；这些材料的物相不能用常规的朗道费米液体理论描述，包括绝缘性、磁性甚至金属相等. 这些限制的存在，是采用 Hubbard 模型进行研究的主要原因. Hubbard 模型取用了一个简单的强相互作用哈密顿量. 目前对 Hubbard 模型的完全严格解，当超出一维情形时，仍是非常困难的. 往往需要配合数值计算. 其它非朗道费米液体的例子还有准一维和2维有机或无机金属导体、近金属-绝缘转变的掺杂半导体，以及金属稀土和锕系重费米子化合物.

朗道费米液体理论的要点可概括为以下几点:

(1) 存在着无相互作用系统的单粒子激发和相互作用系统的准粒子激发之间的一一对应.

(2) 存在着由一组朗道参数定义的准粒子间的剩余相互作用. 这个仅存的也就是最重要的相互作用是向前散射的零动量转移相互作用.

(3) 动量分布有一个不连续性，这个不连续性的数量用 Z 表示，并由它定义费米面. Z 函数度量准粒子的谱权重. 激发特征频率可以被分成两部分. 一部分是无相互作用单粒子激发的残留部分，它的权重是 Z，在频率分布中是一个峰，中心位于用有效质量表征

的准粒子能量处. 另一部分是非相干部分,其权重是 $1-Z$, 分布在一个很宽的频率区域上. 准粒子峰的宽度量度准粒子的寿命(倒数). 当接近费米面时,峰宽度趋向于零,准粒子寿命趋向于无穷大. 可以说,费米液体描述相互作用系统低能单粒子激发以及低能的集体模式.

与之相关的是,费米液体的存在意味着有费米面的存在. 反之,就不一定正确. 因为在动量空间中的一个面上某些可观测性质的不连续性并不意味着费米液体的存在. 费米液体的全部性质都已在 ^{3}He 的正常态中观测到了,在那里,朗道参数已由实验完全确定下来. 许多简单金属也表现出费米液体样的行为.

在模型系统中向朗道费米液体理论提出挑战的是一维系统. 准一维金属有机或无机导体是一维模型的原型. 在一维情形中,任意强度的相互作用都使费米液体理论失效. 明显的非零动量转移导致准粒子的湮灭,$Z=0$, 人们发现低能元激发是集体的玻色电荷和自旋的涨落,而不是分立的准粒子. 一维的特殊行为归因于一维相空间中费米面的离散结构,即一维费米面由两个点组成. 费米面的这种离散结构,引入了一个附加的守恒率(我们不在这里详谈),导致自旋和电荷激发的去耦合,这就是被称为"自旋电荷分离"的概念及其本源. 它是一维电子气的特性. 它的含意是令人吃惊的:如果人们在基态中放入一个额外的粒子(电荷为 1 自旋为 1/2)到某一位置上,电荷和自旋密度将以不同的速度移动. 经过一段时间后,他们分别处于不同的位置. 在这种情形下,人们无法得到 $Z\neq 0$ 的准粒子. "Luttinger 液体"的称谓是作为费米液体的一维相似物或对立物而引入的. 因为目前文献中这个名词频繁的出现,这里有必要列出它的基本属性以供参考.

Luttinger 液体是具有有限压缩率和有限 Drude 权重的一个金属相,它还有如下特性:

(1) 自旋电荷分离;

(2) 连续的动量分布,在费米面处的奇异性可表为 $\mathrm{Sgn}(k-k_{\mathrm{F}})|k-k_{\mathrm{F}}|^{\alpha}$;

(3) 态密度具有相似的奇异性 $N(\omega)\propto\omega^{\alpha}$;

(4) 集体玻色电荷和自旋密度模式的电荷和自旋密度响应;

(5) 响应函数中的幂率奇异性.

高温超导铜氧化物正常态的金属性质在许多方面不是朗道费米液体样的. 这个情况使得 P.W. 安德森认为 2 维强关联电子系统行为像 Luttinger 液体. 这就是说: 不存在电子样的准粒子; $Z=0$; 并且电荷和自旋分离而成为自旋子和空穴子元激发. 2 维体系中朗道费米液体理论失效,应该包含某种奇异的相互作用. 虽然安德森给出了定性的论证,但仍缺乏像一维情形那样完全的严格证明. 这需要某种非微扰数学方法. 尽管如此,安德森的理论引伸出的正常态行为,在许多方面是与实验一致的. 这个理论急切需要实验的支持,主要是有关两种分离的元激发存在的直接证据.

从唯象学角度研究正常态反常的、以 2 维"Marginal"概念为基础的所谓 Marginal 费米液体理论,近期的进展值得重视. 它的基本的假设是用温度取代费米能作为低能的能量标度. 由之而出现低能自旋和电荷涨落的增强态密度. 并且当与单粒子激发相耦合时,单粒子激发整体地变成为在费米面处是"非相干"的. 由此, $Z\to 0$ 这一点就足以导出大部分正常态反常行为. 理论在整个温区均成立,包括零温 $T=0$. 不存在一个向朗道费米液体理论过渡的转变温度. 这个唯象学的 Marginal 费米液体理论近期关于其微观本源及超导理论的研究进展是值得重视的.

除了密切相关于超导的"非费米液体理论",还有一些并不主要是着眼于超导的,至少目前尚未达到这一阶段的研究,它们是: 微扰重整化群方法、扩展的杂质 Kondo 问题、规范理论、半满朗道能级问题的研究等等. 我们不能在这里一一详述,但都是值得我

们关注的．比如，多沟道 Kondo 模型，最简单的情形是自旋 1/2 的杂质耦合两个轨道沟道，俘获两个电子，具有净磁矩 $\mathscr{S}'$为 $-1/2$. 这样就有了一个 $\mathscr{S}'$间的弱反铁磁 Kondo 耦合和费米海．由于其不稳定性，可以出现非费米液体行为，因为它的局域性质不是费米液体样的，也出现自旋－电荷分离．有人在这个框架下，探察是否能成为 Marginal 费米液体唯象低能标度的本源．这个研究还开辟了将单杂质 Kondo 问题与 Kondo 点阵模型的求解问题相连系的可能性，并进而将杂质模型与扩展的 Hubbard 模型结合去探察高温超导铜氧化物．这个理论的不稳定不动点(临界点)问题仍是一个待解决的问题．

坚持常规费米液体理论观点的一派，认为尽管高温超导体正常态有许多反常性质，但是它们只是“定量的偏离”而不是定性的偏离了朗道费米液体理论．或者说，基态仍是朗道费米液体态．他们认为是相似于重费米子金属，这种强关联体系具有费米液体基态，尽管其电子有效质量很大、质量重整化因子很小，$Z=m/m^*$ 约为$10^{-3}\sim10^{-2}$．该系统存在一个特征相干温度 T_{coh} 约为$1\sim10$K，在$T<T_{coh}$ 的低温范围，系统性质呈现费米液体行为；而在高于 T_{coh} 的温区，系统表现出非费米液体的反常行为．他们强调的是高温超导铜氧化物的一些反常性质，在重费米子金属中也存在且十分相似，如电阻率的线性温度行为、霍耳系数随温度的反常变化和 NMR 中自旋点阵弛豫的非 Korringa 行为等．因而他们认为高温超导铜氧化物可看作为一个类似于重费米子金属的强关联体系，其特征转变温度 T_{coh} 比重费米子体系中要高两个数量级．由于在高温超导铜氧化物中尚未观察到 T_{coh}的存在，因而他们仍需假设 $T_{coh}<T_c$(超导转变温度)，即表现正常费米液体行为的温度区域完全被超导相覆盖了．属于这一派的最著名的是反铁磁费米液体理论，虽然是唯象的理论．它们主要考虑与磁不稳定性相关的反铁磁自旋涨落．它是针对 NMR 实验而建立的，目前仍在

完善中．属于这类的还有局域费米液体理论、Nesting 费米液体理论等．

总之，为了研究非费米液体行为，正在发展超出传统微扰论和平均场的方法．从实验方面说，许多系统是密切相关的，包括在研究量子霍耳效应使用的半导体异质“器件”、金属稀土或锕系重费米子化合物以及许多无机和有机的准一维和 2 维金属系统．将它们对照，甚至综合在一起进行考察，一定会使人们站得更高，认识得更深入．

§9-4　超导态中的反常特性

上面关于输运性质、光学性质和磁学性质的介绍，充分表明高温超导铜氧化物的正常态有许多不同于常规费米液体图象的反常行为．如何解释这些异常行为是目前引起很大争议的课题．焦点是：朗道费米液体理论能否适用于对高温超导铜氧化物正常态的描述？要联系起超导微观机理的研究，还必须了解高温超导铜氧化物超导态中表现出的一些反常行为．超导态的性质包括的内容很广．我们只介绍与常规超导体相比有显著不同的主要性质．

载流子配对机制，在高温超导体发现不久就在实验上被证实了，即超导体的有效电荷 $e^*=2e$，不论是空穴型还是电子型的．不久，用 rf－SQUID，磁通量子化的测量结果给出了磁通量子 $\Phi_0=(0.97\pm 0.04)\,h/2e$ 的结果．Little-Parks 振荡实验测量给出 $\phi_0=h/2e$，误差小于 6%．微波感应台阶的标号及频率关系测出的是电子对在隧道结中的转移．Andreev 反射实验更进而证实配对电子具有相反的动量和自旋．总之，所有这些判定性实验都确证：高温超导体仍然是载流子配对组成凝聚体的超导态．关于这一点人们已取得了共识．但是，关于能隙、配对的中介物等仍是目前研究的热点问题．

与常规超导体相比，高温超导铜氧化物的超导态的性质，仍然存在着显著的不同．这些不同的特性，可以概括为以下几点：

(1) 具有高的超导转变温度．它意味着在 T_c 附近有显著的热涨落效应．转变为配对态需要提供有足够强的吸引作用．

(2) 很高的上临界磁场，很短的相干长度．以 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 为例：

$$\xi_{ab}(0)=1.2\sim1.6\,\mathrm{nm};\ \xi_c(0)=0.15\sim0.3\,\mathrm{nm}.$$

这是通过测量上临界磁场 $H_{c_2}^{/\!/}(0)$ 和 $H_{c_2}^{\perp}(0)$，然后根据各向异性 G-L 方程推算出来的．H_{c_2} 及其随温度变化的测量仍有许多待解决的问题．但从测量中获得的相干长度很短的结果，非常令人迷惑不解．由于相干长度很短，超导体样品在局部地区偏离于化学计量配比对其超导电性的影响变得严重起来．对局部的缺陷、杂质也应该是敏感的．相分离问题最近也引起关注．结合到穿透深度 λ，仍与常规超导体有相同的数量级，例如 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中：$\lambda_{ab}(0)$ 约为130～180 nm；$\lambda_c(0)$ 约为500～800 nm．$\kappa=\lambda/\xi$，κ 很大，因此高温超导体是一种极端的第二类超导体．

(3) 超导能隙有严重的各向异性．不同于 BCS 的 s 波各向同性的情形，有 $\Delta(\kappa)=0$ 的节点或线存在的非 s 波能隙特别是 d 波的证据逐渐增多．虽然尚未最后确定，支持 d 波者逐渐增多．

(4) 由结构的各向异性决定的临界磁场、临界电流密度、穿透深度、相干长度等的强烈各向异性．即垂直 CuO_2 平面和平行于平面的行为有显著差别．有可能在决定超导机理中及应用中也扮演重要角色．例如，2 维至 3 维的跨越问题；钉扎的各向异性及纽绞问题等都应认真对待．

(5) 配对机制中电声子相互作用仍起作用，但未必是决定性的角色．电子-电子关联的某种机制应是主要的配对原因．

下面就 $H_{c_2}(T)$、$\lambda(T)$ 及 $\Delta(\kappa)$ 的测量进展现状再做些补充．

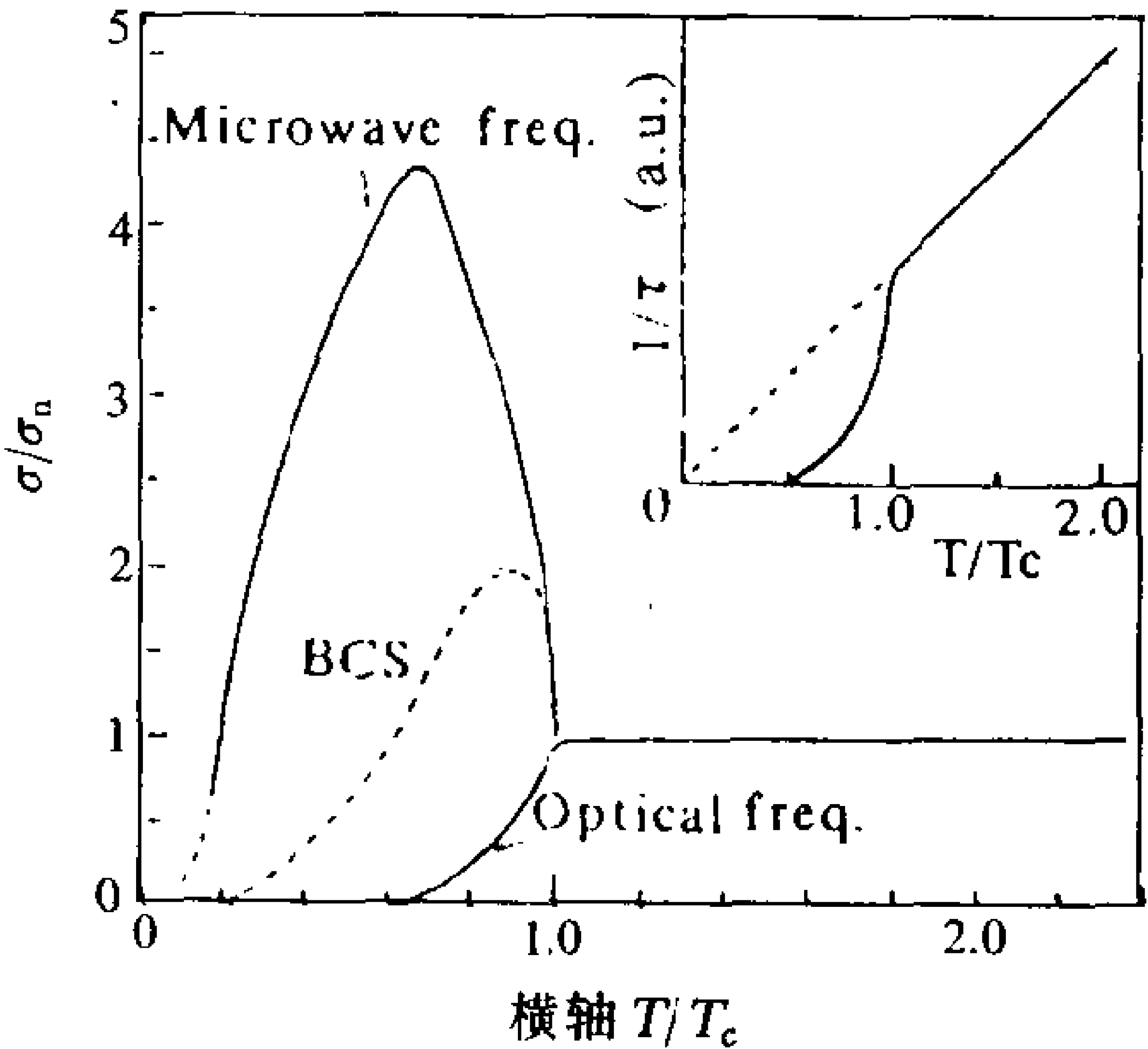
1. ξ 和 H_{c_2} 反常

关联长度是超导体的最重要的参量之一．很难对它进行直接的测量．通常通过下面的公式计算而得：$H_{c_2}(0)=\phi_0/2\pi\xi$．这里的 $H_{c_2}(0)$ 是上临界磁场的零温极限．ϕ_0 是磁通量子．在常规超导体中测量 H_{c_2} 并不特别困难，因为所对应的磁场范围是在 15 T 之内．在高温超导体中测量 H_{c_2} 被限制在 T_c 附近．随着温度的降低，例如达 $T\sim 0.9T_c$，$H_{c_2}(T)$ 迅速超出了实验室磁场的允许范围．因而为获取 ξ，需要利用 $\xi(T=0)$．这里要使用一些假设的函数关系．例如，利用斜率的关系式：$H_{c_2}(0)=0.7T_c(\mathrm{d}H_{c_2}/\mathrm{d}T)_{T_c}$．如果，由于种种原因，$H_{c_2}$ 应该偏离"理论"预言的行为，那么，从 H_{c_2} 计算出 ξ 的程序必定伴随无法预料的误差．在磁场中超导转变展宽的现象也使确定 H_{c_2} 时引入了任意性．联系到磁通运动、不可逆行为等更带来复杂性．特别是 $H_{c_2}(T)(T<T_c)$ 随温度下降而上翻的特性，Bi,Tl 系中均有报导，是在低温高磁场下的直接测量．实验给出的 H_{c_2} 上翻行为一直延伸至 $T\sim 1$K 的温度甚至更低，相应的磁场达 30 T 显示出 $T\to 0$ 时的发散式的反常行为．这是用任何的常规理论模型无法说明的．

2. λ(T) 反常

微波表面阻抗测量中抽取出的电导率虚部为$\sigma_2(T)$，可以得到电导率实部的温度依赖 $\sigma_1(T)(T=1.2\,\mathrm{K}-T_c)$．基于超导体电导率的推广了的二流体模型，可以获得准粒子的散射率对温度的依赖，从 T_c 延伸至 1.2 K．实验发现，当温度从 $T>T_c$ 进入 $T<T_c$ 区，散射率下落三个数量级，随对数温度线性变化．这个荷电准粒子散射率的温度依赖是与在 NMR 中测量核自旋点阵弛豫率的全部报导结果相一致的．从这个事实以及 $\sigma(T)$ 和 $\lambda(T)$ 的细节，有人断言：荷电准粒子散射的主要机制是电子的自旋涨落．在二流体模型中电导率是正常部分和超导部分的贡献之和．超导部分由 $\omega=0$ 处的 δ 函数作为实部及相应的虚部，二者一起用超流占据的百分数作为权重，$n_s(T)=1-n_n(T)$，这里正常流的百分数是

来源于从超流这个凝聚相的热激发．超流部分将对外磁场产生屏蔽，它随温度的变化决定着电导率虚部 $\sigma_2(T)$、微波表面阻抗、$\lambda(T)$ 随温度的变化．这些量之间的关系，可以允许人们利用 $\lambda(T)$，以便从微波表面阻抗实验中抽取出电导率实部 $\sigma_1(T)$．$\sigma_1(T)$ 是由正常流的响应所确定的，并且它的温度依赖受 $1/\tau(T)$ 及 $n_n(T)$ 的温度关系所影响．这样，为了从 $\sigma_1(T)$ 中提取出 $1/\tau(T)$，$n_n(T)$ 必须从 n_s 中导出．这就要求较精确的知道 $\lambda(T)$，特别是低温端的情形．详细分析已有的数据，令人吃惊的是证实 $n_n(T)=(T/T_c)^2$，在 $0<(T/T_c)<1$ 全区间成立．它表示存在低能的态，这些态对应着超导能隙有节点，同时也可能对应着某些集体激发．这个简单的幂率的实验事实并因之 $\lambda(T)$ 也服从这个幂率的事实：$\lambda^2(0)/\lambda^2(T)=1-(T/T_c)^2$. 实在令人吃惊，因为它与 BCS 的 s 波样的能隙是不相容的．这个结果被认为是可信赖的可靠结果．



横轴 T/T_c

图 9-22　$\sigma(T)$

资料来源：S. Uchida, *Jpn J. Appl. Phys.* 32, 3784(1993).

3. *d* 波对称的证据

还有一系列实验给出很强的证据，指出配对态可能是 $d_{x^2-y^2}$ 对称态，而不是 BCS 理论中的 s 对称态．角分辨光电子发射测得

的能隙 Δ 有严重各向异性，目前的分辨率无法直接断定零隙（节点）的存在，需借助对数据的对称性分析得到定性的概念：应包含非 s 波分量．实验还报导在 (π,π) 方向上，在 T_c 以下仍有低能的自旋激发．核磁共振弛豫率对磁场取向的反常依赖，用 d 波配对可以容易地给出解释．常规超导－高温超导结的隧道实验，如 $Pb-YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的相位相干、以及巧妙安排的三晶实验，利用 SQUID 临界电流随外加磁通的变化的周期调制对 s 和 d 的定性差别，给出了 d 波配对为主的较令人信服的结果．因为配对态对称性问题涉及到微观机制、G－L 理论及对称群的知识过多，不在这里赘述．

§9-5　与高温超导机制相关的理论研究

之所以立此标题，主要是目前尚没有一个公认的成熟的高温超导理论．但是，以高温超导机制为目标，一并研究正常态反常行为的各种各样的理论在不断发展，提出了许多有启发性的想法．其他学科的科学家也以极大的热情转入高温超导领域．这种学科交叉给高温超导学科注入了新的血液．超导配对机制的核心问题是找到一个适当的中间媒介，在一定条件下，使强关联的准粒子之间出现有效的吸引力，相干配对状态在能量上比“单个”状态有利．由于各种模型均在不同程度上得到了与某些实验符合的结果，说明其中有可能包含正确的内容．各个模型也在不同程度上存在着不尽人意之处，有待进一步发展．理论与实验的关系是实验决定理论、理论又指导实验的相互依存的关系．具体的说，实验的进一步发展不仅由于提高精度获得更精确的结果，同时在理论的指导下有时还要不断修正某些错误的实验分析结论，或者认识到各种测试手段的内在局限性，从而发展新的实验技术．高温超导物理研究的短短的 8 年历史，就是在理论－实验的密切相互影响

中前进的．理论工作者应密切注视实验的进展，反之，实验工作者也应了解理论的进展．只有这样才能使各自的工作立足于物理学的前沿．应该指出，理论与实验脱节仍是当前国内高温超导研究中一个应注意解决的弊端．下面介绍一些机制模型的物理概念，尽量避免过多的数学推导．

高 T_c 超导电性发现后，人们很自然会问，它与原来人们对液氦温区超导电性的理解本质上是否一致？超导电性是 1911 年发现的，直到 50 年代后期才对这现象的物理本质有了一个完整的、满意的认识．超导电性是一种宏观量子现象，它表明这时存在着多粒子系统的凝聚状态的波函数，这个波函数有振幅和相位，在宏观尺度上，能保持相位的相干性．用杨振宁提出的术语，这是一种非对角长程有序现象．一定意义上，它很类似于(但不等同于)液氦的超流动性．配对的电子在一定意义上扮演玻色子的角色．引起电子配对和凝聚的微观相互作用是电子间通过交换声子引起的吸引作用．8 年多来对高温超导电性的研究表明，它仍然是和液氦温区的超导电性一样，是一种长程有序现象，是配对电子的凝聚．持续电流的实验，表明它的电阻率至少小于 $10^{-22}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$，证明了在一定意义下的零电阻．直流迈斯纳效应证明了它是一个体积效应，存在着一定意义下的完全抗磁性．约瑟夫森效应，磁通量子化效应等量子相干效应表现了它是一种宏观量子现象，并且是电子配对．这些对理解高温超导电性的本质是非常重要的．现在的问题是什么样的微观机制导致电子配对和凝聚？为什么 T_c 这样高？目前，还没有一个令人满意的回答．为了寻找满意的回答，有一些重要的实验事实或问题是应该面对的．它们是：

(1) 高温超导体是一个强关联的电子体系；

(2) 有费米面存在，测量的态密度谱中有陡峭的边界；

(3) 组分和结构有决定性意义吗？目前研究最多的是高温超导铜氧化物，发展的理论模型很多是针对 CuO_2 平面的，对它讨论

的主要是强关联导致的磁有序背景中一定数目的载流子的行为，可能具有普遍意义．但是，CuO_2 双层甚至多层对高 T_c 是否有决定性意义？这个问题有待探察．

(4) 氧位的载流子要有适当的浓度，过多或过少对超导都不利．

(5) 有严重的各向异性；超导电性是三维的性质，一定要考虑层间耦合．最小的单元至少是包含 CuO_2 双层的完整的单胞层．

(6) 对高 T_c 超导体来说，电子－声子机制可能不是主要的中介，一定要考虑电子－电子的某种中介．

(7) 要在正常态反常的电子态基础上建立超导理论．因为正常态的反常中包含着电子体系的特殊的相互作用机制，对超导相的出现是本征性的，等等．

理论研究可以概括为三种类型：

(1) 第一性原理的电子结构计算研究．用局域密度泛函为基础的电子结构计算获得了与实验符合的费米面，包括体积和形状．这一成果鼓舞了人们的信心，在这个基础上进一步加入强关联修正．例如：梯度项修正，加大 U 项及自洽迭代方案、鞍点、Nesting、及费米面几何与反常物性的联系等，都是正在研究和值得深入研究的问题．还有强关联参数的计算研究．

(2) 模型哈密顿量(以 Hubbard 模型及其变种为主的)严格解及数值研究．例如：排斥型 Hubbard 中的吸引力及基态长程序．2 维 Luttinger 问题及费米液体向非费米液体行为的过渡问题．

(3) 高温超导机制模型的定性和半定量研究．包括各种微观机制模型以及一些唯象的模型．我们仅介绍某些有代表性的模型．所谓代表性是指两重含义：① 这个模型面对了几乎正常态反常的整体，至少是大多数的重要反常．而不是针对一二个反常行为提出的模型．② 在国际上受到重视，重要的大实验室正在试图判定它们的正确与否，或被同行们引用讨论较多的．我们这里将按照是微观模型还是唯象的，是基于常规费米液体理论还是基于非常

规费米液体理论，是倾向 BCS 的 s 波配对还是非 BCS 的 d 波配对等主要问题为线索，选出一二个代表加以介绍.

1. 局域密度泛函(LDF)能带计算

在高温超导体刚刚发现不久，许多研究组计算了 La_2CuO_4、$YBa_2Cu_3O_7$ 的能带结构，给出了以 Cu—O 键为主要特征的准 2 维能带. 虽然这些较早期的结果被后来收敛得更好的结果所改进，但是它们对人们认识高温超导体电子结构的特点、推动 2 维强关联模型研究的发展起到了很大作用. 当时的侧重点是为了粗略的阐明整体成键性质，并不企图精确预言费米面的几何. 随着研究的逐步深入，费米面问题处在一个十分重要的理论位置，成为判定理论方案优劣的一个重要试金石. 角分辨光电子谱实验对费米面的精确小心的绘制，不断提供出更丰富的信息，要求更精确的计算费米面的形状、色散、鞍点等诸方面. 这就对计算的可靠性、精度提出了更高的要求. 同时也进一步暴露了局域密度泛函能带理论的局限性. 要求面对强关联问题的挑战，发展包含强库仑关联的修正理论. 以局域密度泛函为基础的所谓"第一性原理"的能带理论，尽管在某些方面给出了定性的甚至定量的描述，在有些方面仍存在着较大的差距. 普遍认为这是由于不能或未能包含有效的强关联所致. 这个在过渡金属氧化物中已困扰人们很久的问题，在高温超导中又突出出来. 强关联模型哈密顿，如 Hubbard类型，在磁性、一维问题上的成功，扩展它们用来研究反铁磁-超导共存的 2维 Cu—O 平面系统，应是顺理成章的. 模型中包含的 U(库仑排斥能)、t(位间转移能)、Δ(电荷转移能)等参数，可以用第一性原理的限制密度泛函等方法进行计算. 计算有效的强关联参量的要害是通过适当的方式施加限制，以便得到较为局域化的轨道. 这些计算所得的参量对于分析实验数据、判定在模型中参数的取舍等是有意义的. 不同的近似方法给出了大致相近的结果. 表 9-2 中列出的一些结果仅供参考.

沿着弱关联的能带理论的思路，进行强关联修正，不失为面对强关联的一种可行的探索．较有代表性的是所谓“LDF + U”方案，实际上是在局域密度泛函(LDF)理论基础上进行的修正．这个方法强调局域化是受在位库仑相互作用 U(而不是被Stoner交换作用 I)所控制，从而附加一个与自旋和轨道相关的单电子势．计算结果表明，对于许多 3d 过渡族氧化物电子结构是成功的．对通常的 LDF 结果给予了明显的修正．给出了令人满意的绝缘能隙．这个方法的另一个优点是在通常 LDF 理论的基础上很容易作出关联作用的修正．将平均占有数的涨落作为基本变数，平均占有数由 LDF 自洽计算而得，避免了不应有的修正重复．

2. 模型哈密顿的严格解及数值研究

(1) 严格解

对于强关联系统，常规微扰论方法失效．因而人们不得不依赖某些近似方法(如变分法)以便计算系统的性质．问题在于这些近似引起的误差往往是很难估计的．这样，对强关联系统的任何严格的数学结果都是有价值的．通常是计算基态的能态密度．将严格的结果与近似的结果作比较，可以使人们了解哪种近似方法较好些．然而，除了一维情形，强关联系统的较精确的能态密度，仅能用数值方法计算“小样品”而获得．

相互作用电子系统的 Hubbard 模型，类似于自旋－自旋相互作用系统的 Ising 模型，是能够显示或包容“实在世界”许多特性的最简单的模型．对它的定性解析研究比 Ising 模型要困难得多．经过了 30 多年的研究，人们对它的基本性质的许多方面仍然是不清楚的．在这里我们不能介绍或考查关于这个模型人们已知道了些什么，以及在严格数学解析的意义下正在研究的问题的概貌．我们只是强调指出，目前相当多的理论物理学家相信，对 Hubbard 模型的研究对于最终搞清高温超导体的本质特性会作出应有的贡献．

高温超导铜氧化物有着极复杂的电子浓度-温度相图,其中包含着磁性相变及向超导的转变、金属-绝缘转变、正常费米液体金属相-非费米液体金属相的转变等. 由电子的动能以及其相互作用势能共同决定的这些丰富的行为,向物理学家提出了巨大的有刺激的挑战. 通过对 Hubbard 模型的进一步研究,可能使人们更好地理解全同性原理(泡利不相容原理)如何导致如此丰富的属性! 近几年来,对 Hubbard 模型(及其各种变种)所包容的物理内涵的研究,取得了不少的结果. 精密地考察了许多基本问题,有些是在数值模拟的配合下完成的. 这些基本问题包括:隙间态、相分离、附加空穴的局域化及巡游性、吸引力、配对及超导性等等. 关于高温超导机制,虽然 BCS 理论和非对角长程序的概念已建立了 30 多年,然而还未找到一个强相互作用电子模型,可以严格地建立起超导有序. 最近在这方面有了一些突破. 杨振宁教授发现有可能在 Hubbard 模型($-U$ 情形)中找到一类本征态具有非对角长程序,从而推动了一系列重要研究,包括局域 η 配对和发现一类新的超固体(CDW 与超流相共存). 在本节的最后,我们引用严格解问题的公认权威 E.H.Lieb 教授近期给出的一个待解问题的表述,来介绍严格解研究前沿的情况. 这个表述是:"证明在半满、排斥型 Hubbard 模型、Hypercubic 点阵、二维情形中,存在有反铁磁长程序基态;以及在大于二维有限温度情形中,对于怎样的 N,吸引型 Hubbard 模型有长程序."在这个表述中有许多名词,我们不能在这里一一说明. 我们只强调指出,高温超导铜氧化物的母化合物(即未掺杂、半满情形)在反铁磁温度以下($T<T_N$)时,是长程反铁磁有序态. 面对这一基本事实,人们相信应该被包容在 Hubbard 模型中,并已有数值结果支持,但至今尚未给出严格的解析证明. 从这里可以看出严格解析研究步履多艰难!

(2) 模型哈密顿的数值计算研究

由于历史的原因,人们常将理论物理学家区分为概念的解析

的理论物理学家和定量的计算的理论物理学家．他们相互之间交流不多．目前，这个分界已变得很模糊不清了．因为面对的问题是如此困难，当前世界上较大的研究组，已逐渐变成为并行使用完善的解析与数值工具来开展研究，以求给出有说服力的回答．

在强关联的严格解析研究进展的同时，Hubbard 模型及相关一类模型的数值解析研究也取得了不少结果．使用最多的方法是团簇精确对角化技术和量子蒙特－卡罗方法．对角化方法相对来说更精确些，但受到“尺寸效应”的限制．主要使用 Lanczos(递推)技术，尚不能计算较大尺寸的团簇．量子蒙特－卡罗方法的困难是著名的费米子符号问题，尚不能计算较低温度的情形．尽管有这样那样的限制，计算工作仍取得了许多有意义和令人感兴趣的结果．

用单带 Hubbard 模型研究隙间态，使人们认识到隙间态是强关联电子体系的普适特征．因而未必是决定高温超导的最关键因素．因为非超导的甚至非金属的情形中也存在隙间态．直接用关联函数探察长程序，在目前允许的计算条件下，尚未给出存在非对角长程序的任何有价值的信息．因而已有人怀疑单带模型的有效性．

用 $t-J$ 模型研究费米面已给出了“大费米面”的结果，即给出了与 Luttinger 定理一致的、与 $1\pm x$ 成正比(x 是掺杂浓度)的费米面．这意味着铜离子上的空穴对费米面也有贡献．Luttinger 定理告诉我们，电子间相互作用并不改变无相互作用时费米面包围的体积．这方面的计算研究还须改进．存在大费米面的这一结果是在 16－20 位的团簇中用对角化技术求得的．该计算中关于费米面的定义(数密度 $=1/2$)的合理性尚待论证．$t-J$ 模型的另一个重要结果是证明了相分离的存在．从而指明相分离可能是电子集合的属性．只是这一结果 ($J=3t$) 尚须向更现实的参数空间 ($J<t$) 推移．还有人在近相分离的区域给出了超导存在的迹象，

但尚不能给出最后的结论．也有人讨论了迈斯纳效应及磁通量子化，也获得一些有意义的结果．但是必须小心！迈斯纳效应和磁通量子化只是超导电性的必要条件，必须小心看待这些结果．

一个值得注意的趋势是转向多带 Hubbard 模型的研究．如三带 $t-J$ 模型、三带 $t-V$ 模型等．有关的参数被扩展至更大的区域中，$-U$ 或 $-V$ 模型也包括在内．使用对关联函数探察超导电性的工作仍在进行中．

虽然要给出高温超导体的完整的、复杂的相图，理论工作还有很长的路要走，但是磁性相与超导相可在同一模型下研究已是很令人鼓舞的了．

3. 几个高温超导机制模型

高温超导机制模型的定性和半定量研究，包括各种微观机制模型以及一些唯象的模型，我们不能一一列举．前已指出，我们只能选出一些有代表性的模型，作简要介绍．

(1) Luttinger 液体理论

P.W. 安德森最早注意到了高温超导体的正常态的非常规朗道费米液体行为，并从放弃朗道费米液体理论的基本假设入手，构造新的理论．面对着高温超导向凝聚态理论提出的深刻挑战，安德森预见到为了发展新的超导理论有可能需要从根本上破除原有理论的框架，即突破朗道费米液体理论和 BCS 理论的限制，发展全新的理论．朗道费米液体理论和 BCS 理论作为凝聚态物理的最重大成就，已统治着、影响着凝聚态物理学达 40 年．要发展全新的理论，不仅要有超常的勇气，还需立足于对问题的本质的深刻认识．高温超导体是个强关联电子体系，是动能与相互作用同等起作用 ($U \geqslant W$) 的体系．以弱相互作用为出发点的微扰理论都将面临考验，甚至失效．安德森参照一维强关联体系中获得的奇异特性，发展了一个高温超导的 Luttinger 理论．他详细地分析了 2 维强关联的单带 Hubbard 模型，认为由于大 U 项的存在，在空穴

掺杂的情形,上 Hubbard 带的存在对下 Hubbard 带费米面附近电子结构的影响,导致费米面的不可重整化(重整化常数 $Z=0$),这就表明常规费米液体理论失效. 实际上,对于在 2 维 Hubbard 体系中,常规费米液体理论的失效是存在着争论和疑问的. 在一维中费米面的不连续性(仅由 $\pm k_F$ 两点构成),导致了自旋电荷分离,能量较低的激发不是单电子的激发,而是自旋为 1/2 的中性自旋子(spinon)和无自旋的荷电(± 1)玻色子(holon)的激发. 它们的行为与 3 维费米子系统中的常规费米液体行为有本质的差别,已被定名为 Luttinger 液体. 在 2 维中费米面的不连续性一般来说是不存在的. 安德森借用相移分析等辅助手段,对 2 维 Hubbard 模型的 Luttinger 液体行为和费米液体理论的失效进行了定性的论证,认为铜氧化物超导体中电子系统的行为应当由自旋子和空穴子的 Luttinger 液体理论来描述. 并以此为出发点发展了超导微观理论模型. 以这样一个理论模型为基础,安德森对高温超导体的正常态和超导态的各种反常特征进行了定性的说明,并预言了一些与实验吻合得很好的结果,如霍耳角与温度的关系. 安德森将超导机制的特点概括为四点:

(a) 由于自旋子的'禁闭'性质,不存在沿垂直 CuO 平面方向的相干电子运动.

(b) 自旋子液体是单重态配对的凝聚,约瑟夫森类的双电子输运并不被阻断,由此从 2 维向 3 维的跨越诱导了超导电性. 动力学屏蔽不仅不限制超导转变温度反而增强它.

(c) 层间动量守恒是导致高 T_c 的真实理由.

(d) 配对及配对波函数的特性不是由层间机制所决定的,(层间机制只有助于提高 T_c)而是由面内的剩余相互作用(可以是声子、自旋涨落或其他的源)所导致的.

上述的大部分特性是铜氧化物超导体所特有的,安德森认为对于别的超导体(有机超导、重费米子超导及 C_{60} 超导电性等)也

是适用的. Luttinger 液体理论的成功主要要靠实验上直接证实自旋电荷的分离.

(2) Marginal 费米液体理论

C.M.Varma 等人发展了一个关于高温超导体正常态反常行为的唯象理论. 该理论的最基本的假设是: 低能的标度量是温度而不再是费米能. 具体的说,假设电荷和自旋的极化函数的形式是

$$\mathrm{Im}P(Q,\omega) \propto \begin{cases} -N(0)(\omega/T), & |\omega| \ll T \\ -N(0)\mathrm{sgn}(\omega), & T \ll |\omega| \ll \omega_c \end{cases}$$

由此,在低能部分,自旋 - 电荷涨落引起了态密度增强,并当它们与单粒子激发相耦合时,在费米面处的单粒子变成非相干的,从而 $Z \to 0$. 这个假设且仅这个假设就已可以满意地解释许多正常态的反常. 由于在费米面附近 $Z \to 0$ 是以对数的方式趋于零,费米液体概念以一种最弱的方式失效. 从而有了"Marginal"这一个称谓,意思是边缘的或临界的. 在上述极化函数中包含一定的区域,使得准粒子之间的相互作用是吸引的,提供了一个 s 波配对的有效相互作用,从而提供了一个与正常态反常行为有共同物理起源的超导配对机制. 这个唯象理论的微观本质尚不清楚. 近年来用多带Hubbard 模型及 Kondo 多道模型的研究已取得了一些进展,但是这一理论,尚未完成最后的微观表述.

(3) 其他

问题很明显,在 Eliashberg 理论的框架下,可以用其他的机制取代原来的电声耦合,发展新的超导配对机制. 特别值得注意和令人感兴趣的是高温超导体的短相干长度使人们想到局域配对机制应是重要的. 正常态中的强关联特征也已明白的告诉人们: 近自由的波函数不再是描述电子态好的出发点,换句话说 k 不再是好的量子数. 窄能带的局域化的电子态应是更适当的描述. 以 Hubbard 模型为代表的点阵模型,就是在这种背景下受到特别重

视的．自然，局域配对应是比库柏配对更适当的描述．局域配对又称实空间配对．只要有局域净剩吸引作用存在，就可以被包容在 Eliashberg理论框架中．即使是电子本源的玻色元激发(如激子、等离激元)都可以取代或附加在原理论中声子的位置上．困难在于 Migdal 定理已失效，顶角修正不能再被忽略．问题的关键是需要找出高温超导体与那些显示电子有序化的不超导的局域配对材料之间的本质区别．因为，吸引配对也出现在非超导的变价系统和重费米子系统中．局域配对并不等于一定出现超导性．关键是相干凝聚及非对角长程序的出现．在上述的意义下，似乎纯库仑排斥型的作用不能导致配对及超导，至少是在 Eliashberg 理论的框架下是这样．历史上已论证过，在某种特别的电荷分布情形，并不排除配对的可能性．姑且不论这种情形，近来已有人用重整化群证明，在极端强的库仑排斥下，只要附加一点点吸引力(声子应该是可以提供的)，载流子就不可避免地导致配对．虽然这个论证是在一维情形给出的，但是至少给人们一些启示：在强关联的条件下，超导机制的可能性会是多种多样的．

著名的超导机制还有：自旋口袋模型、反铁磁费米液体模型、任意子模型等等．就不在此一一介绍了．

§9-6 小　结

高温超导电性十年来一直是人们感兴趣的领域．人们看好它的潜在的应用前景．权威部门预言，高温超导的市场到 2020 年将达到 1500～2000 亿美元．至于它作为凝聚态物理及相关领域的带动学科，它的巨大作用则是很难估量的．在高温超导发现前，常规超导体研究的 46 年中，以每年 0.3 K 的速度改变着 T_c 的记录．并在此期间孕育出了 BCS 理论．高温超导研究的短短十年，T_c 以每年 10 K 的速度增长．更重要的是揭示出了如此众多的反常

奇异性质，向传统的凝聚态物理学提出了严重的挑战．人们对固态物质的认识必将发生重大的改变．当代凝聚态理论权威、诺贝尔奖获得者 P.W. 安德森和 R. 施里弗在他们 1991 年的一篇重要文章中指出，“我们正在重写凝聚态物质的教科书，将增加卷二．正如 BCS 曾经是目前已扩展至 13 个数量级的温度区域的新类型物理学的曙光一样，或许我们会成为揭开物理学又一巨大进展的见证人．”

第九章参考文献

[1] D. M. Ginsberg, ed. “ Physical Properties of High Temperature Superconductors” Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ (World Scientific, 1989, 1990, 1992, 1994).

[2] Yupeng Wang, Han Rushan, Zhaobin Su, *Phys. Rev.* B, 50, 10350(1994).

第十章　超导应用

§10-1　引　　言

超导材料广阔的应用领域，潜在的经济价值，使超导电性自发现以来一直是很有吸引力的研究课题和探索目标．高 T_c 超导体的发现使致冷费用降低，进一步展现了超导技术商业化应用的前景．

1992 年 5 月在美国召开了推进超导技术产业化的第一届国际会议．其中心议题是分析高温超导体的进展以及在电力、运输、电子学上的应用．1993 年 5 月又在日本召开了第二届国际超导工业高级会议 (ISIC－Ⅱ)．这次会议是由美、日和西欧一些积极推进超导产业化的公司发起的，目的是促进国际工业界、学术界和政府间在超导技术方面的交流合作．会议对 2020 年前世界超导市场情况提出预测(表 10－1 取自《物理》1993 年 12 期)．1992 年美国对超导研究和开发的政府拨款为 2.5 亿美元，是 1986 年 0.4 亿美元的 6 倍，比 1991 年也略有增长．目前在美国一些公司削减或停止高温超导研究开支的同时，又有一些公司加入高温超导研究的行列，实际投入大体持平．日本一直是大力推进超导实用技术热度很高的国家．1993 年估计投入 1.62 亿美元．

中国国家超导技术联合研究开发中心的代表在会上发言介绍了我国的发展现状．我国在高温实用成材技术、超导薄膜技术、量子干涉仪以及微波技术方面取得一定进展．主要技术指标与国际先进水平可以比拟．但从产业化角度看，在工艺技术、工艺设备与系统技术上差距甚大．为使我国超导研究与开发事业能经过十年或更

表 10-1　世界超导市场预测

时间		目前	2000 年	2010 年	2020 年	产品(举例)
市场总估计(亿美元)		15	80～120	600～900	1500～2000	
各领域所占百分比	电子学		23%	32%	46%	微波器件，计算机
	能源		15%	16%	18%	储能，发电机
	运输		9%	6%	9%	磁悬浮列车，电磁推进船舶
	医疗		30%	24%	11%	医用 SQUID, MRI, MRS
	其他		23%	22%	16%	磁体，磁屏蔽

长的时间在世界超导技术领域占有一席之地，我国老中青几代超导科技工作者正在为此付出艰苦的努力.

在通向 21 世纪的技术征程上，人们特别期待在保护生态环境和节能方面大有作为，高温超导技术的诱人前景及与此相关的市场潜力，将导致一场空前的科技竞争.

超导应用分为强电应用和弱电应用，前者指大电流强磁场应用，后者主要指超导电子学应用. 以下将分若干方面进行介绍.

§10-2　超导在电力系统方面的应用

1. 超导发电机

用超导材料绕制发电机、电动机线圈，没有焦耳热损耗，故可通入大电流产生强磁场，而不需要铁心和冷却水，比常规电机经济得多，而且体积小，重量轻.

例如一个内径为 5cm 中心场强为 15T 的常规磁体，热损耗高达几兆瓦，而同样规格的超导磁体只需消耗 10 W 功率维持低温即可. 又如功率同是 100 万千瓦的超导发电机只是常规发电机重量的 1/2 ～1/4, 体积的 1/2 ～1/3, 效率可达 99.5%. 常规电机

所允许的电流密度为 $10^2 \sim 10^3 A/cm^2$，而超导线圈载流能力高达 $10^4 A/cm^2$.

目前研究较多的是直流超导单极电机，图 10－1 是单极电机示意图，电枢是一个金属盘（或圆筒），定子为超导励磁线圈放置在杜瓦瓶液氦（或液氮）中．定子产生的磁场与金属圆盘垂直，圆盘外缘和中轴都与电刷接触．若用动力机带动圆盘旋转，圆盘切割磁力线，产生的电流通过电刷两端引出，就是一台超导发电机．若从电刷通入电流，在磁场作用下圆盘转动，就成为单极电动机，这种电动机低电压大电流，可连续调速，过载能力强，极限功率可达十万千瓦，适用于船舶推进、轧钢等．

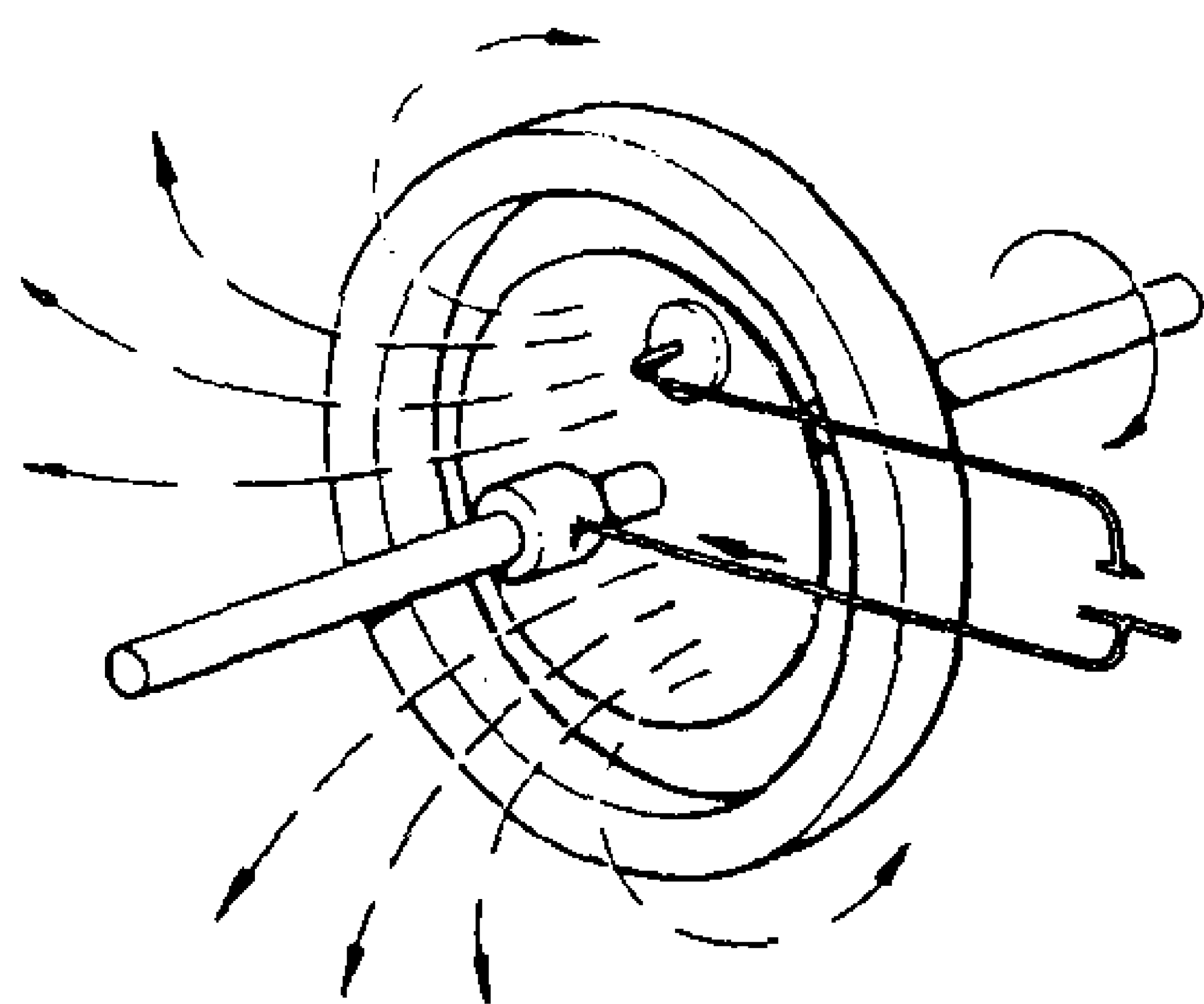


图 10-1　单极电机原理图

1969 年，美国麻省理工学院研制成功世界第一台超导发电机（旋转超导磁场绕组），1974 年又研制一台容量为 3 MW 的超导发电机，首次并入麻省剑桥电网并于 1975 年稳定运行于 3.1 MW 下．10 MW 发电机于 1988 年试验完成并开始 50 MW 超导发电机的设计制造．为了保持超导发电机商品化趋势下的竞争能力，美国电力研究所和西屋公司又于 1989 年开始实行更新的 300 MW 超导发电机的国家计划．

日本也是世界上开发超导发电机较早的国家，三菱和富士电气公司、东芝电气、日立公司曾陆续完成 6.25 MW、30MW、50 MW 的超导发电机研制．日本联合各公司成立了一个工程协会，为实施

“超导发电设备和材料开发”的国家计划，曾投资 200 亿日元，计划在1988～1995 年完成 70 MW超导发电机的整机研制和试验.

此外，前苏联列宁格勒电力厂，德国西门子公司等也都在进行大型实用的超导发电机的开发. 但迄今为止，世界各国的超导发电机都仅是转子为液氦材料的半超导发电机，图 10-2 是完全超导型电机的概念设计组装剖视图，即转子和定子都使用超导材料.

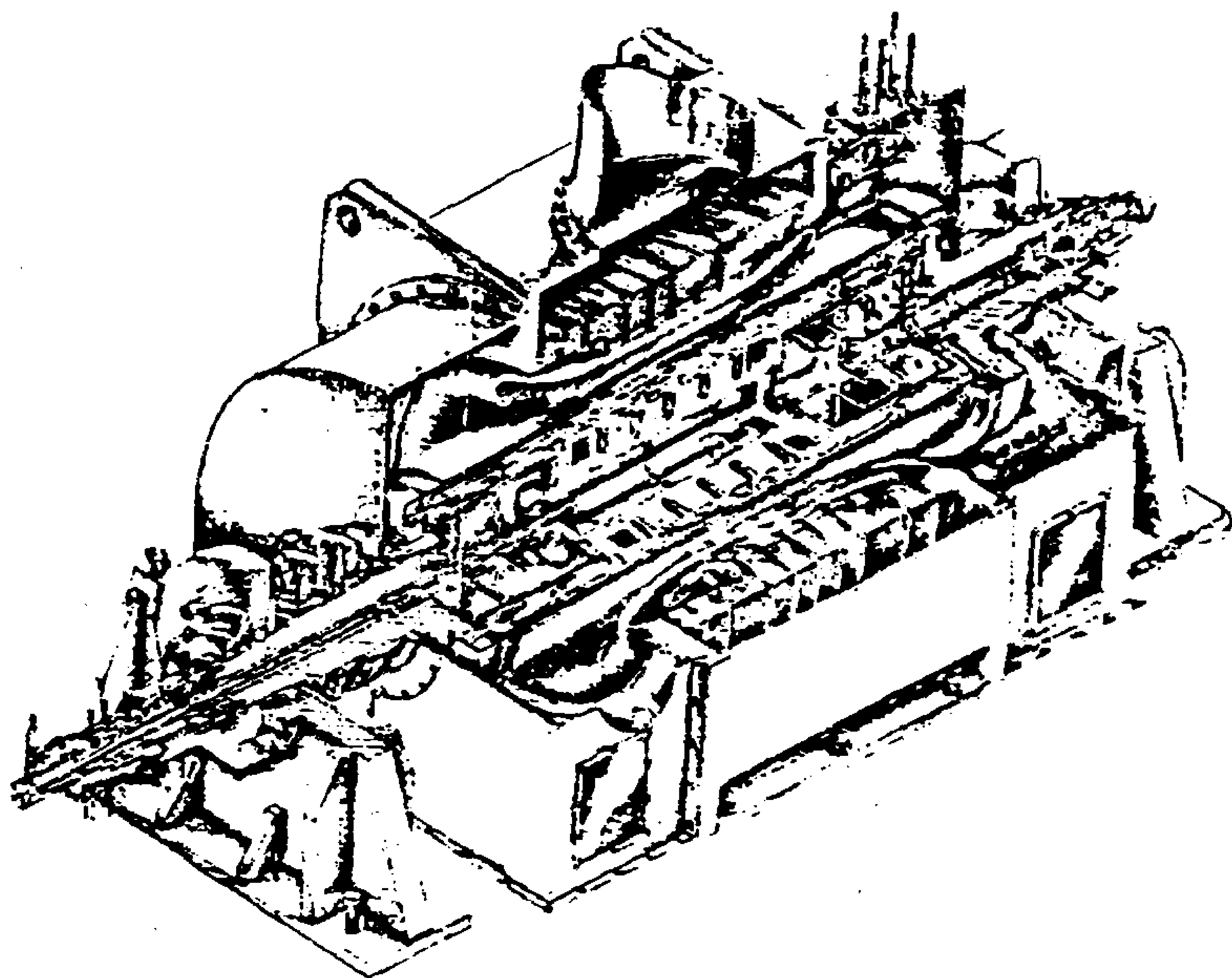


图 10-2 超导发电机结构剖视图

氧化物超导体在高磁场下，有较大的电流密度. 用液氮作冷源提高了冷冻机效率，扩大了发电能力，但氧化物超导材料每安米价格比传统超导材料高，工作温度高，带来稳定性差，这些都是尚需克服的不足之处.

2. 磁流体发电(MHD)

磁流体(Magnetohydrodynamics)发电是另一种利用超导磁体的发电系统,其原理如图 10－3.

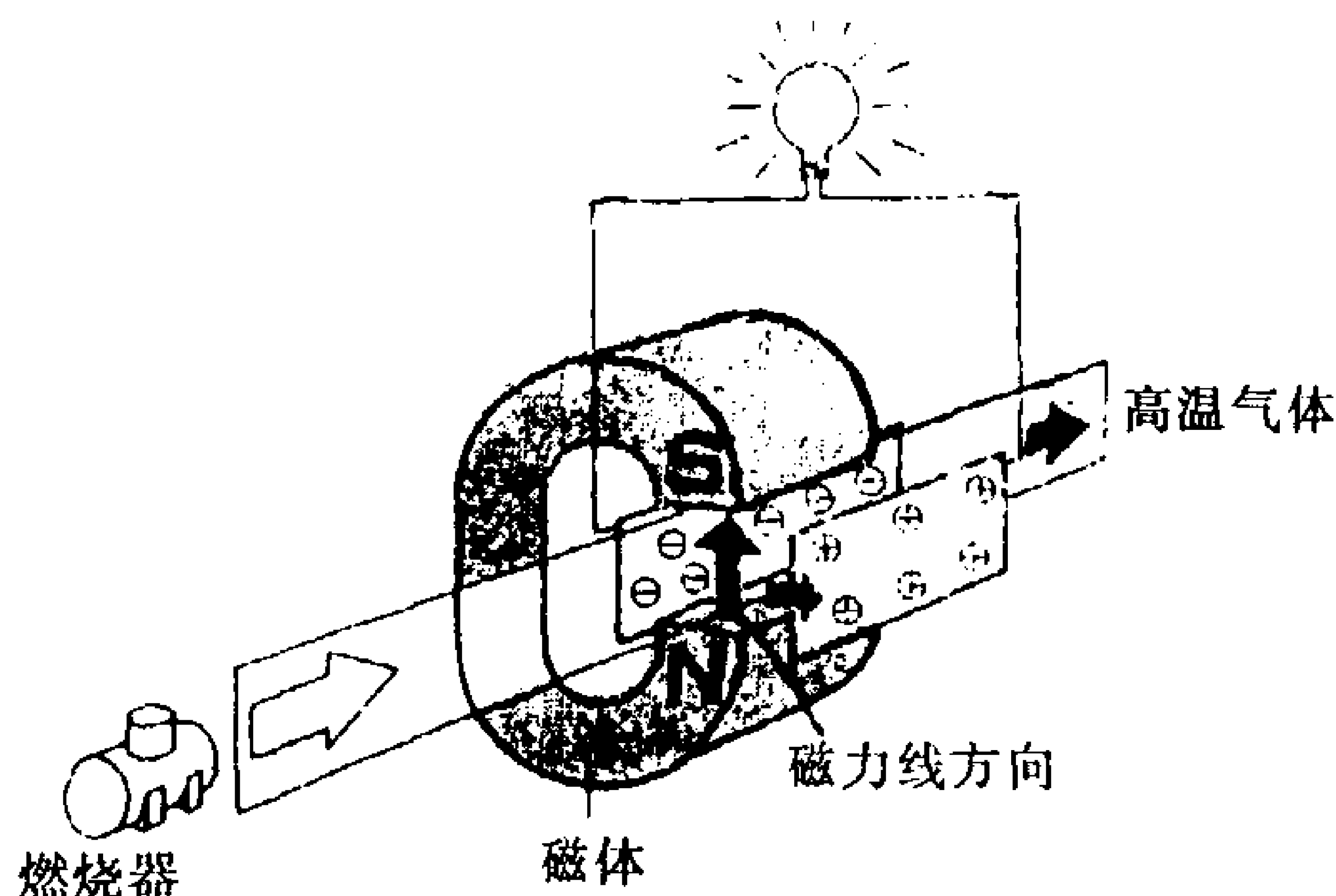


图 10-3　磁流体发电机原理图

将燃烧煤、天然气等得到的高温气体(2500 K 以上)高速喷入发电通道,气体中吹入少量钾、铯等离化剂,使高温气体电离为等离子体. 在垂直高温气流的方向上施加超导磁体产生的强磁场. 正负离子在洛伦兹力作用下,分别向两侧极板运动,从极板就可引出电流. 磁流体发电直接把热能转为电能,热效率可提高到55% 左右.而一般火力发电只有 40% 的热效率. 从发电管道排出的热流还可以用来产生蒸汽推动涡轮发电机. 70 年代苏联建成一台 MHD 装置,还曾计划与美国合作在 1986 年建成 50 万千瓦的磁流体 - 蒸汽联合电站.

3. 超导电缆

长距离大功率输电是重要的超导电力应用之一. 对于上兆千瓦的输电功率,超导电缆比常规电缆要经济得多. 研制较多的超导电缆有圆筒式和多芯式两种(图 10-4). 圆筒式超导电缆外层是热绝缘套管. 管内有三根管状超导芯线,芯线内外流动冷却液氦(或液氮). 多芯式超导电缆与普通电缆相似,直径为 100 μm 以

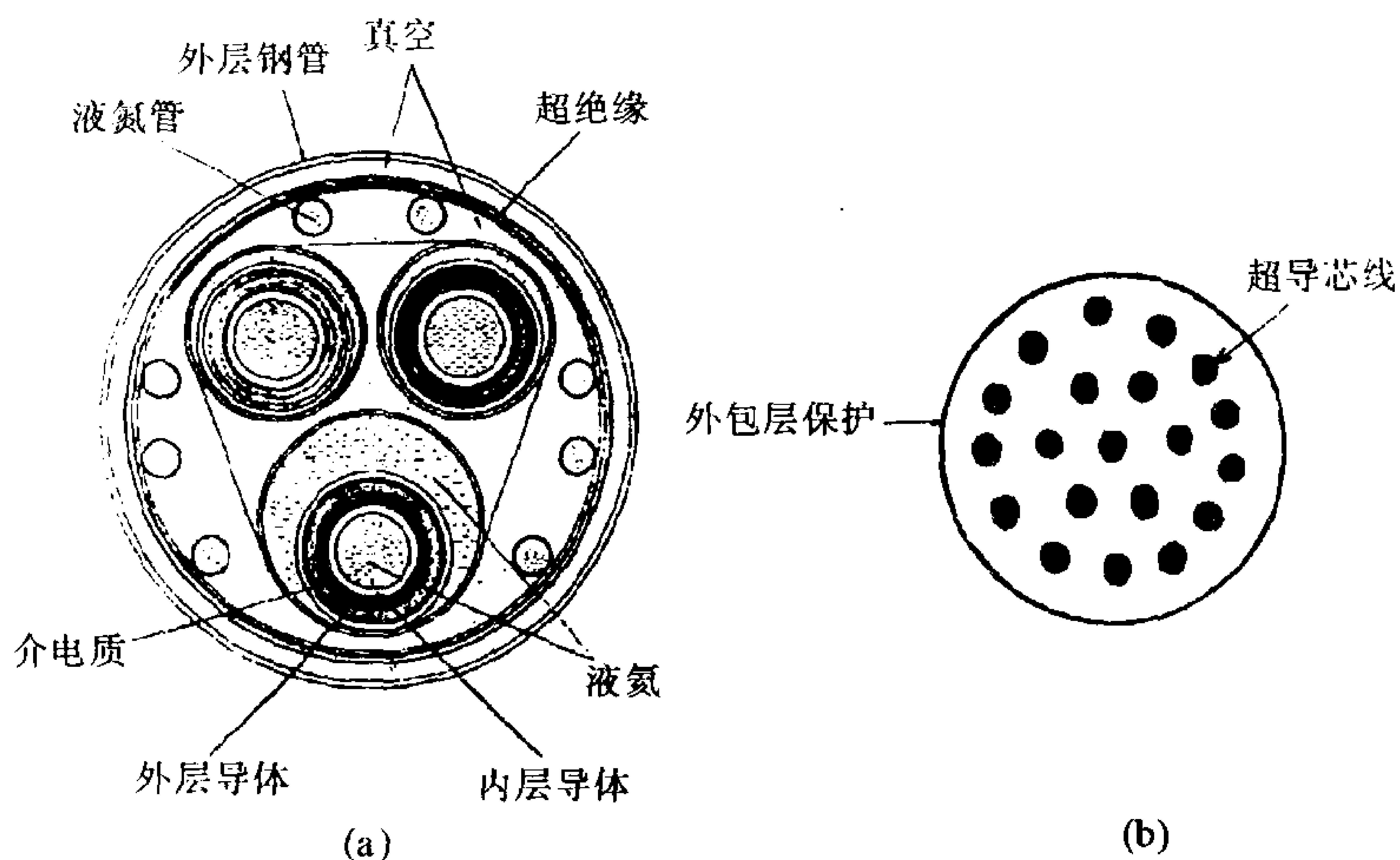


图 10-4　(a) 用液氮屏蔽、液氦冷却的圆筒式超导电缆　(b) 多芯式超导电缆

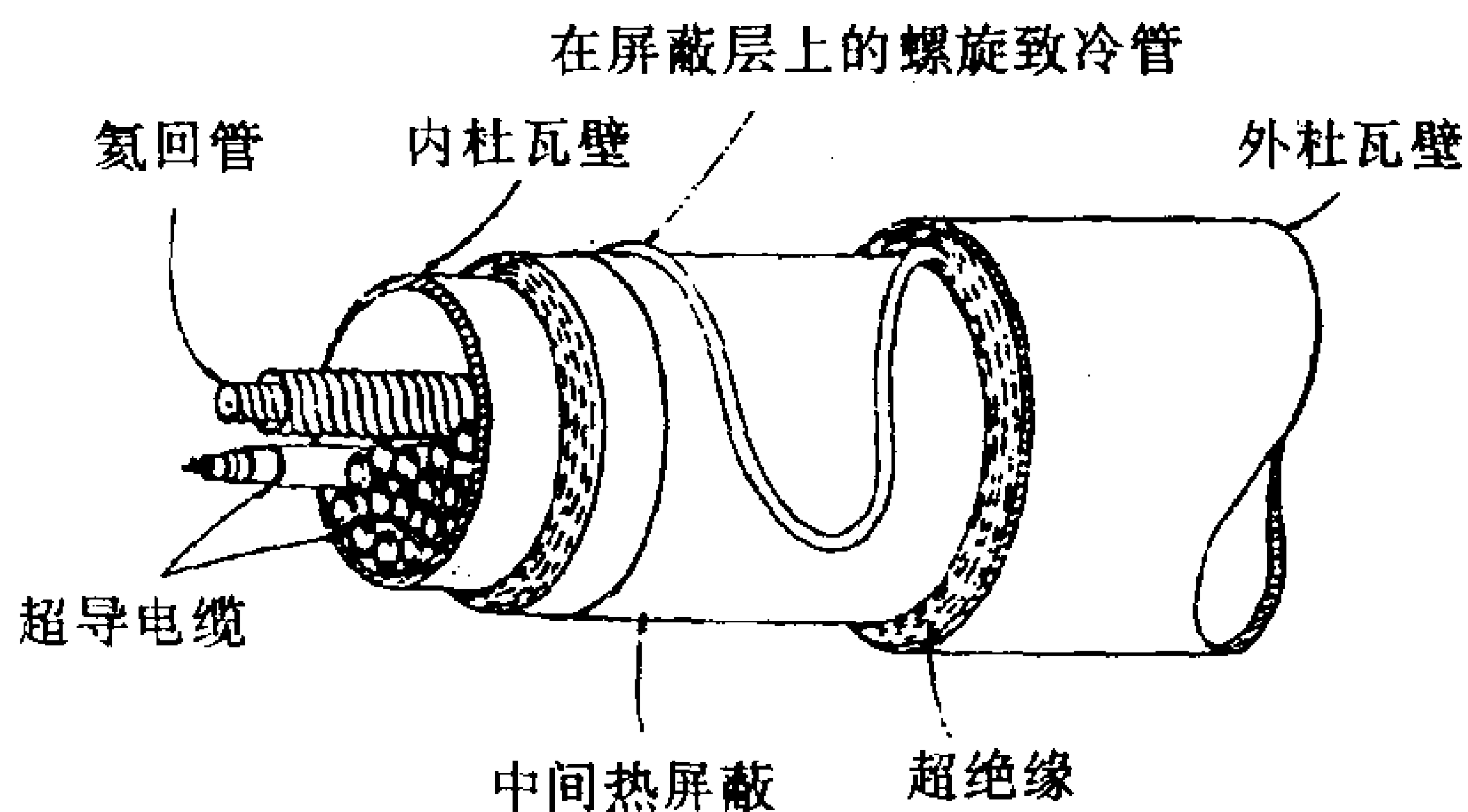


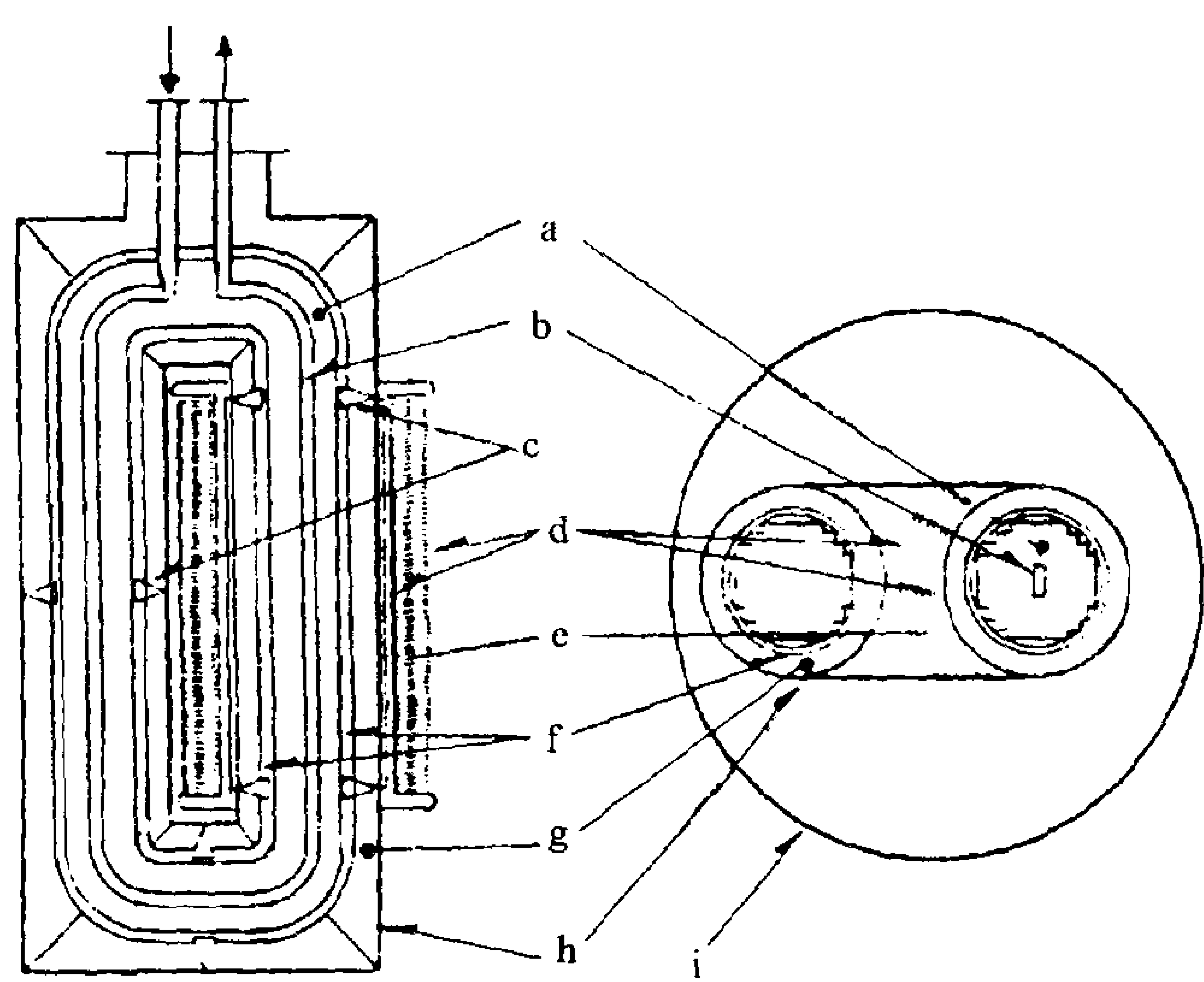
图 10-5　超导电缆

下的超导芯线均匀分布在电气绝缘层里,外面是铜套管, 这种电缆只能采用外冷式,外径约 2 mm. 常规电缆为降低焦耳热损耗必须采用高压输电,这使电缆绝缘问题较大,超导直流电缆没有热损耗,就不必高压输送. 美国布鲁克海文国家实验室曾在100 m

长，负荷 138 kV，4000 A，60 Hz，对应于 1000 MVA 三相工作的超导电缆上进行了测试．高 T_c 氧化物超导材料的发现更促进了超导输电技术的实际应用（图 10－5）．可以想见一旦室温超导材料研制出来，超导输电将成为最重要最普遍的超导应用．

4．超导变压器

利用超导线材制作变压器线圈，可以减少变压器涡流及磁滞



a．铁心　　f．防热辐射层
b．铁心冷却管　　g．真空空间
c．支持器　　h．内侧容器
d．低压线圈　　i．低温容器
e．高压线圈

图 10－6　220 kVA 超导变压器

损失，提高变压器的输出功率，总重量可减轻到原重的40% ~10%. 图 10-6 为 220 kVA 变压器构造示意图. 目前日本已试制出额定电流为 100 A 的交流超导线材(Nb-Ti)，并用这种材料研制出 22 kV/500 kV(1000 MVA) 的超导变压器.

5. 超导磁能存储(SMES)

超导储能系统(Superconducting Magnetic Energy Storage)可以无损耗长时间储存大量的电能，它的重量与储能之比为 150 kg/MJ，大大低于优质电容器的比值 10 t/MJ，一般电池重量储能比虽然低，但长期储存不能避免泄漏现象，而且电池充电、放电时间都长，不能像超导储能器那样可以瞬间释放巨大能量. 另外，超导线圈励磁后，用超导线连成闭合回路，电流持续无阻环流，能量就可以无损耗的长期储存. 用超导储能系统能够实现均衡供电，为了满足用电高峰时的全部电力需求，电力公司必须有能力提供最大的供电量，因此在大部分时间里，已有的电力设备并没有充分利用，只有当发电机输出功率与最大最小需求量的平均值相当时，利用率才最高. 图 10-7 示意用于电力工业的超导储能装置，当用电低谷时，储能器从电源充电，用电高峰时，储存的能量就输送到外负载上，调节了峰谷时电力负荷的差异，达到稳定电网充分发挥设备潜力的目的.

SMES 还可用于反导弹系统，反导弹激光武器要求瞬间提供数十亿至数百亿焦耳的能量，因此每门激光炮必须配备超导储能器. 美国已设计出一种大型 SMES 系统，采用 NbTi 电缆和液氦冷却，储能环的半径为 750 m，埋于地下，可储存 5000 MWh 的巨大电能(相当 4300 t TNT 炸药能量)，充放电功率为 1000 MW，转换时间为几分之一秒，效率达 98%.

表 10-2 列出美、日等国几种不同规格的超导储能装置.

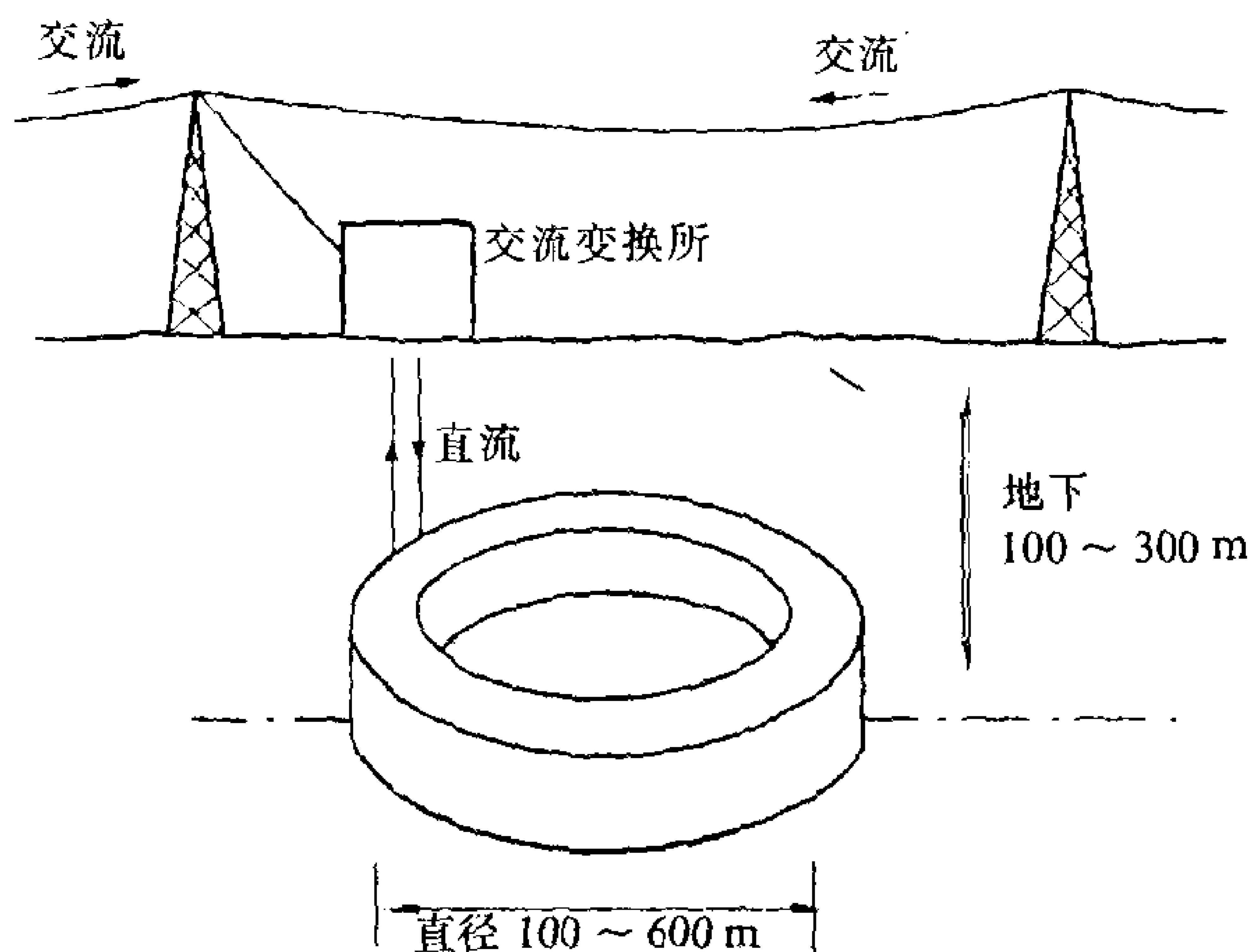


图 10-7 超导能量储藏装置

表 10-2 超导能量储藏装置

计　　划	美国威斯康星大学	美国洛斯阿拉莫斯科学研究所	日本超导能量储藏研究会
电气容量/MWh	10 000	1 000	5 000
储藏能量/J	3.6×10^{12}	3.6×10^{12}	1.8×10^{13}
线圈 半径/m 高/m 形状	 103 103 螺线管型	 66 44 螺线管型	 200 40 螺线管型

§10－3　超导在交通运输方面的应用

1. 超导磁悬浮列车

为了改善日益繁忙的铁路运输状况，谋求运输高速化，美、日、俄、德等国均在研制磁悬浮列车，日本处领先地位．

磁悬浮列车的铁轨为U字型，在U型铁轨底部铺设有数千个悬浮用铝线圈，在每列车厢两侧底部装有6～8个超导磁铁．当列车起动和进站时，列车依靠车轮行驶，随着列车加速，超导线圈通电（$j_s \approx 2.7\times10^4\ \mathrm{A/cm^2}$）产生强大磁场（≈5.1T），该磁场在铁轨铝线圈感应出电流磁场，两个磁场磁力线方向相反，彼此排斥，使列车离开铁轨升起来，用计算机控制磁体电流大小，可使车体与铁轨之间保持10 cm空气隙．

在U型铁轨的侧壁上，每一侧都安装有一排电磁铁，这些磁铁反复转换极性，轮番吸引和推斥列车上的超导磁体，一推一拉地使列车前行．

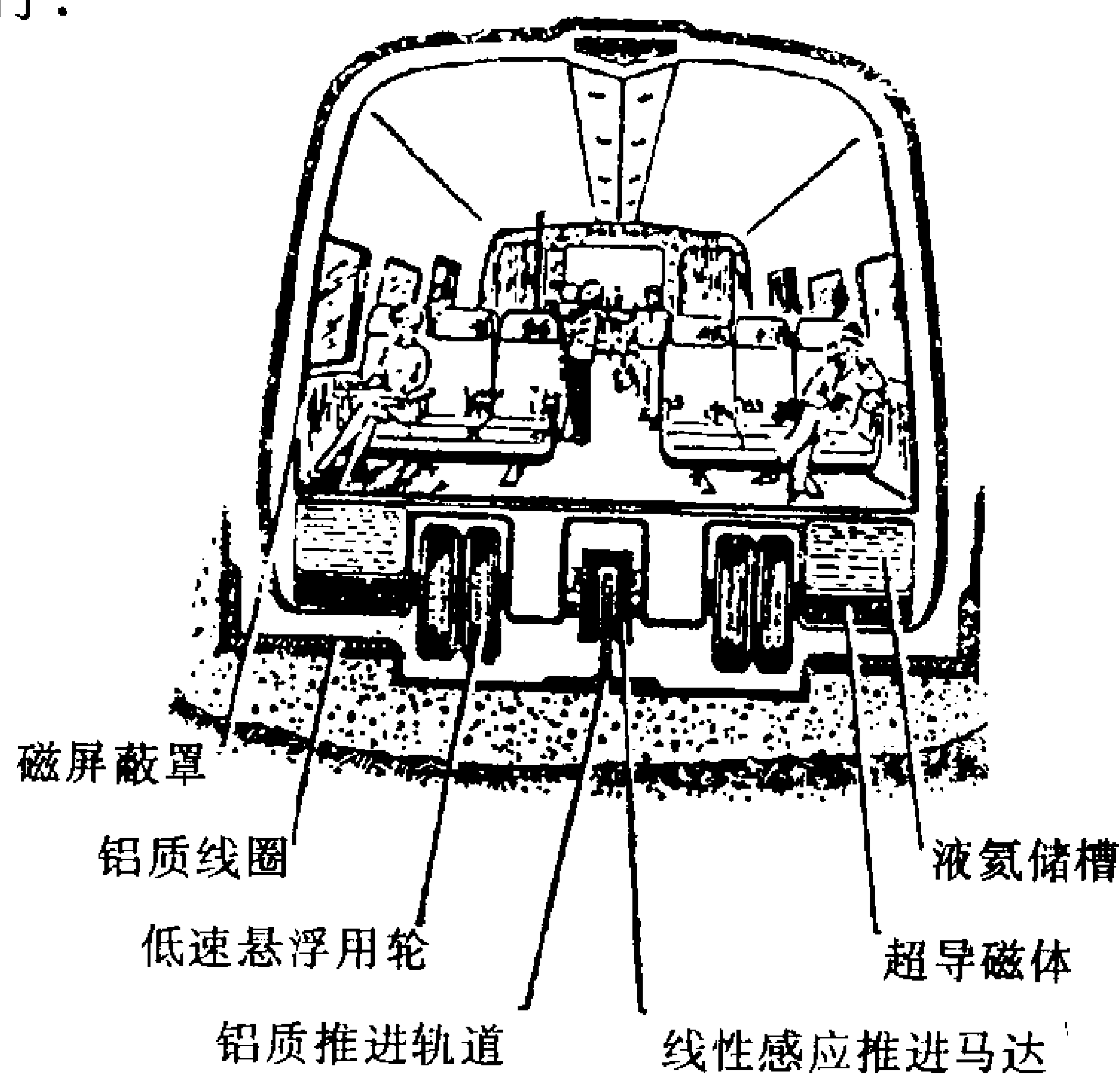


图10-8　超导高速悬浮列车的模型分析

1979 年日本国有铁道技术研究院首先研制出 ML-500 型磁悬浮实验列车，长 13.5 m，宽 3 m，高 2.9 m，在 7 km 长的宫崎试验轨道上创造了时速达 517 km 的世界纪录，比普通客机的速度还快．1987 年 MLU001 型机车进行了载人运行试验，时速为 408 km．截止 1992 年第一辆样车行驶里程已超过 40 000 km，累计载客量近万人．改进的 MLU002 型机车采用了实用运行模式，以商业化开发为目的的运行试验从此开始．机车长 22 m，宽 3 m，高 3.7 m，有 44 个座位，设计重量为 17 t．日本政府计划在 2003 年在东京——大阪实现通车．这将使两地间的旅行时间缩短一半，解决人口稠密的两城市间巨大的客运问题．

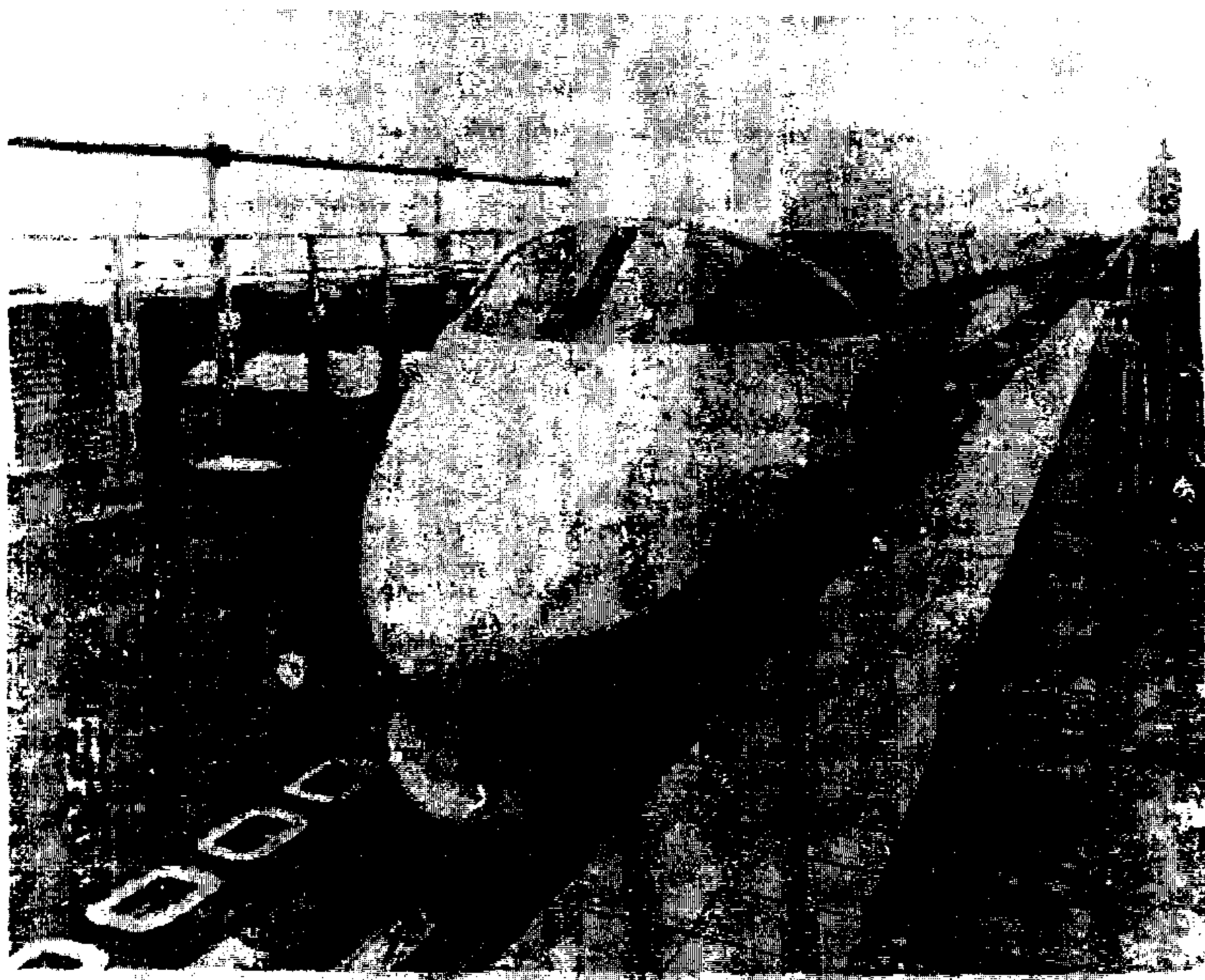


图 10-9　最新直线列车 MLU002

(取自 Vidali, Gianfranco, 1993)

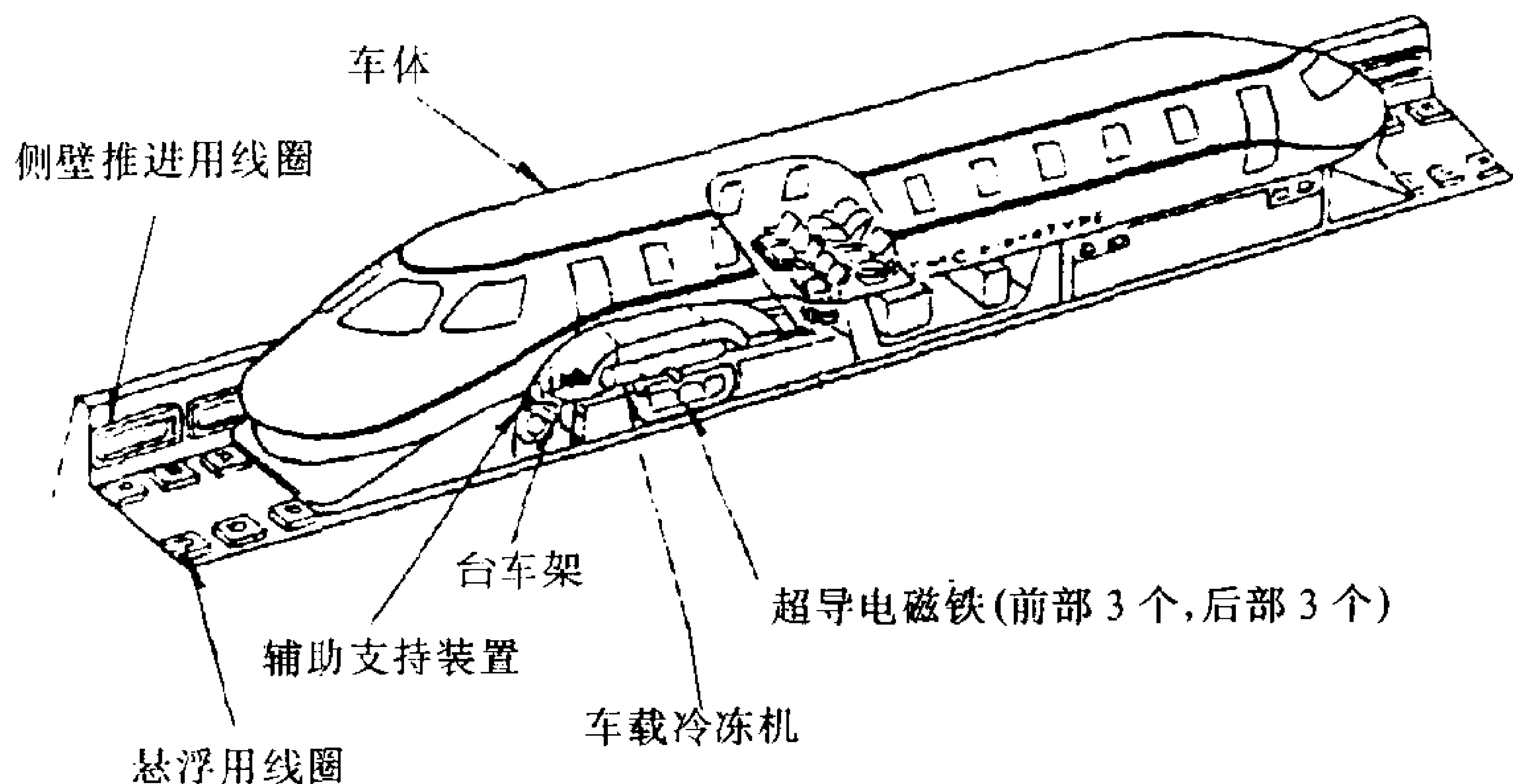


图 10-10　MLU002 的外形透视图(全长 22 m, 宽 3 m, 高 3.7 m)

1991 年,我国开始在铁道部长春客车工厂研制磁悬浮列车(非超导磁). 这项研究课题列入国家"八五"科技攻关项目,目前已出样车。

1994 年 10 月,西南交通大学建成我国第一条常规磁悬浮车实验线,车重 4t, 载 4 人,路轨长 43 m, 运行速度 30 km/h, 车身悬浮高度 8 mm 左右. 目前西南交大已开始研究超导磁悬浮技术.

如果进一步减小阻力,在真空管道中运行,预计时速可达 1600 km/h. 这就像是一架超低空飞行的超音速飞机.

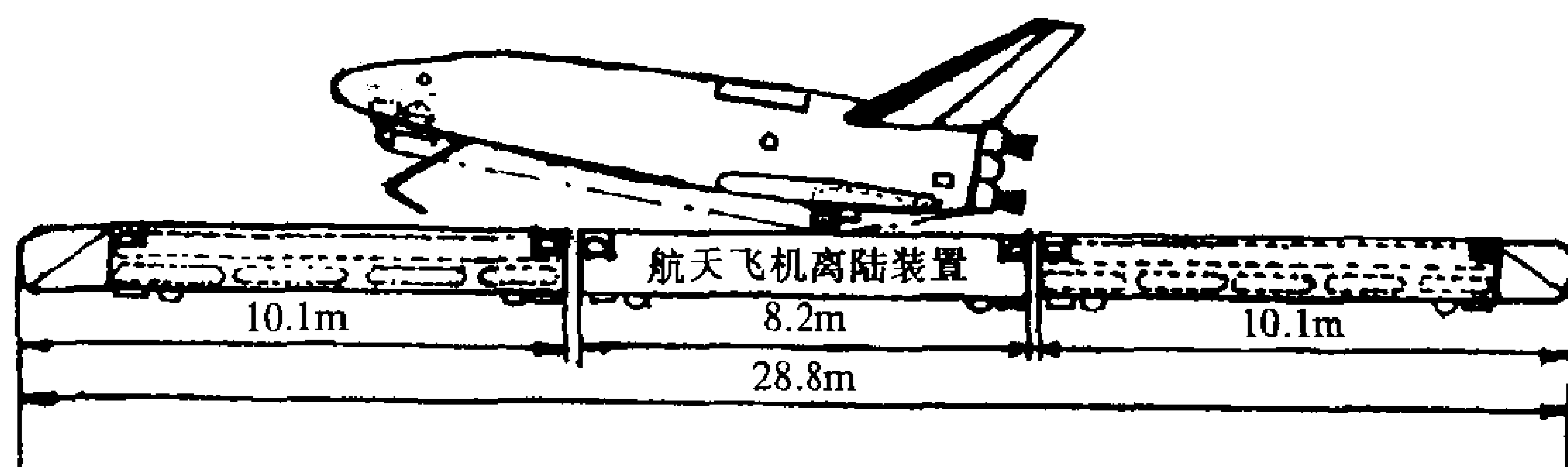


图 10-11　航天飞机用直线马达轨道离陆装置

2. 航天飞机离陆装置

为了提高航天飞机发射成功率，降低发射成本，最近，宇航专家们设想利用超导磁悬浮原理采用水平发射架发射航天飞机．

图 10-11 是航天飞机离陆装置示意图．航天飞机停放在水平台车上，台车沿悬浮列车轨道（图中未画出）作直线运动，以 $0.3\,g$ 加速度加速到大约 300 km/h 时，航天飞机引擎点火开始工作，在确认工作正常后，航天飞机靠电磁力脱离水平台车以 500～600 km/h 的速度起飞升空．如在点火后几秒内发生故障，引擎立即熄火，飞机仍停留在水平台车上，台车以 $-0.3\,g$ 的加速度减速至停止，从而保证了升空的安全性．

3. 超导电磁推进船

超导电磁推进船被称为“21 世纪之船”，采用超导电磁推进，不需要电动机和螺旋桨，因而没有音响噪声和振动，又能够避开海面风浪实现潜航，隐蔽性好，不易被发觉，这在军事上有特殊意义．

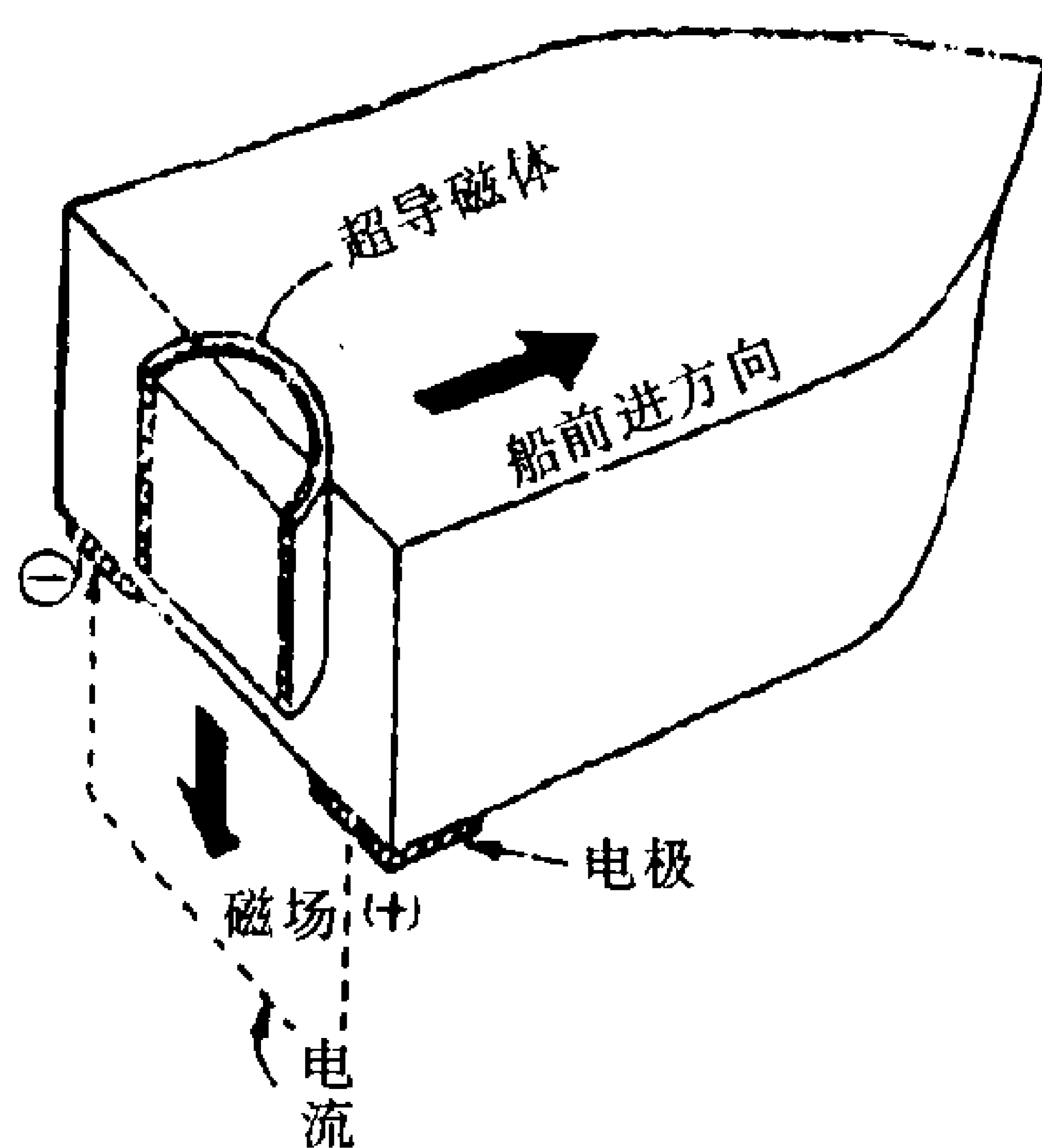


图 10-12　船的电磁推进原理

图 10-12 为电磁推进原理示意图．电流通过海水从正极流向负极，受到超导磁体垂直磁场的洛伦兹力作用，驱动海水向后运动，从而对船产生向前的推进力．

日本已研制出长 30 m，排水量 185 t，船速 14.8 km/h 的电磁推进船．该船使用的超导磁体中心磁场为 4.0 T．图 10-13 为样机原理及装配示意图．在船体左右底部都装有一套推进装置（见

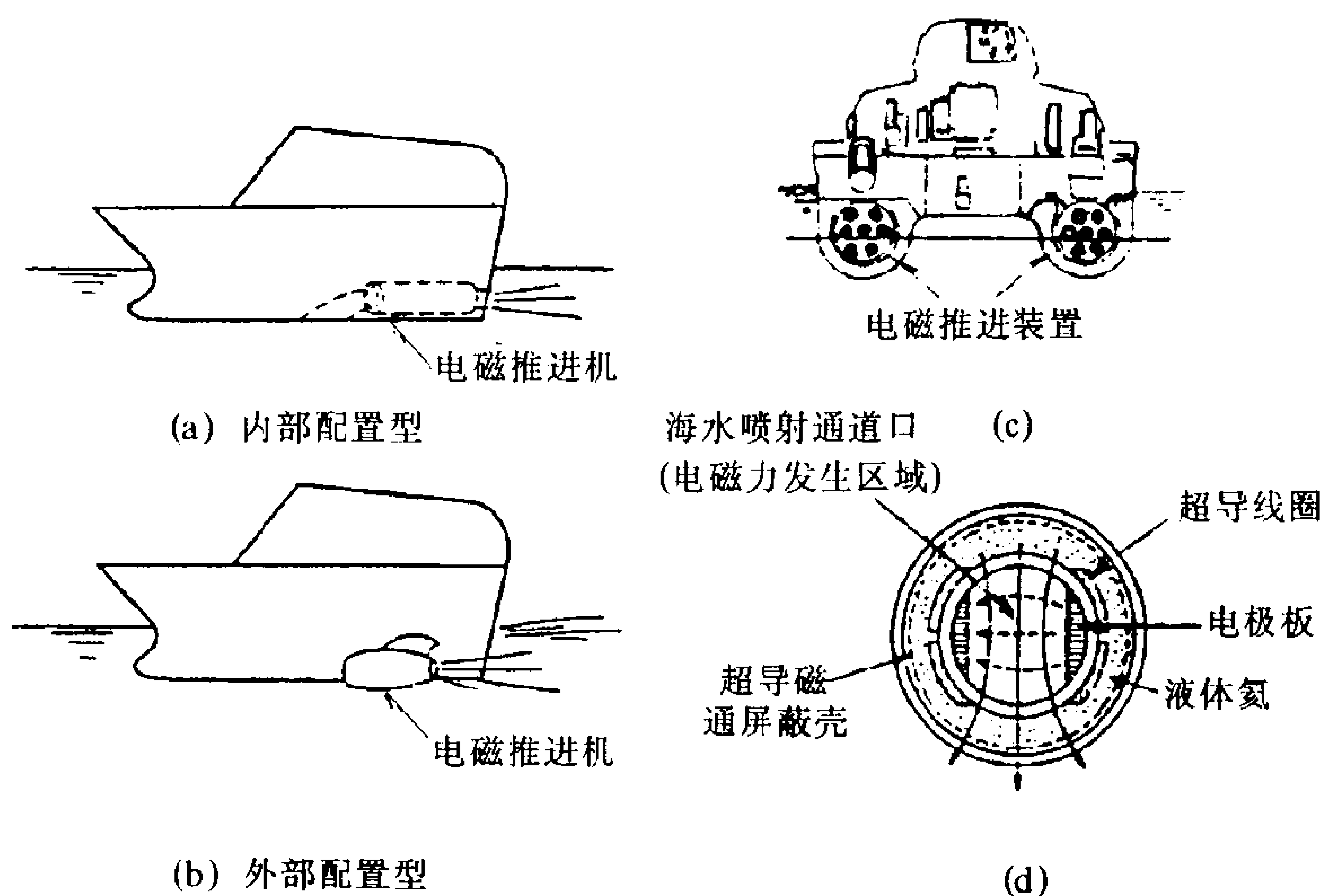


图 10-13 超导电磁推进船样机结构原理图

图 10-13(c)),6 只偶极子线圈均匀分布在同一圆周上,偶极子线圈用超导线绕制,在线圈的空心圆筒内装有一对接通电源的正负电极板,见图(d),洛伦兹力使海水从空心圆筒向外喷出,从而推进舰船前行.

4. 超导轴承和陀螺仪

利用超导磁悬浮还可以制作非接触的高速转动部件,例如轴承和陀螺仪.

由于受到轴承摩擦的限制,一般轴转速难以提高. 超导轴承是一种无摩擦轴承,图 10-14 是其中的一种结构. 由于轴上超导结构的抗磁性使轴能够悬浮在超导线圈之间,轴与轴承无机械接触而予以支持. 从而极大地提高转速,不需润滑油. 1988 年美国康奈尔大学用高 T_c 氧化物超导材料制成转速 1000 次/s 的高速无摩擦轴承. 1993 年 1 月《日本工业新闻》报道,日本 NTN 公

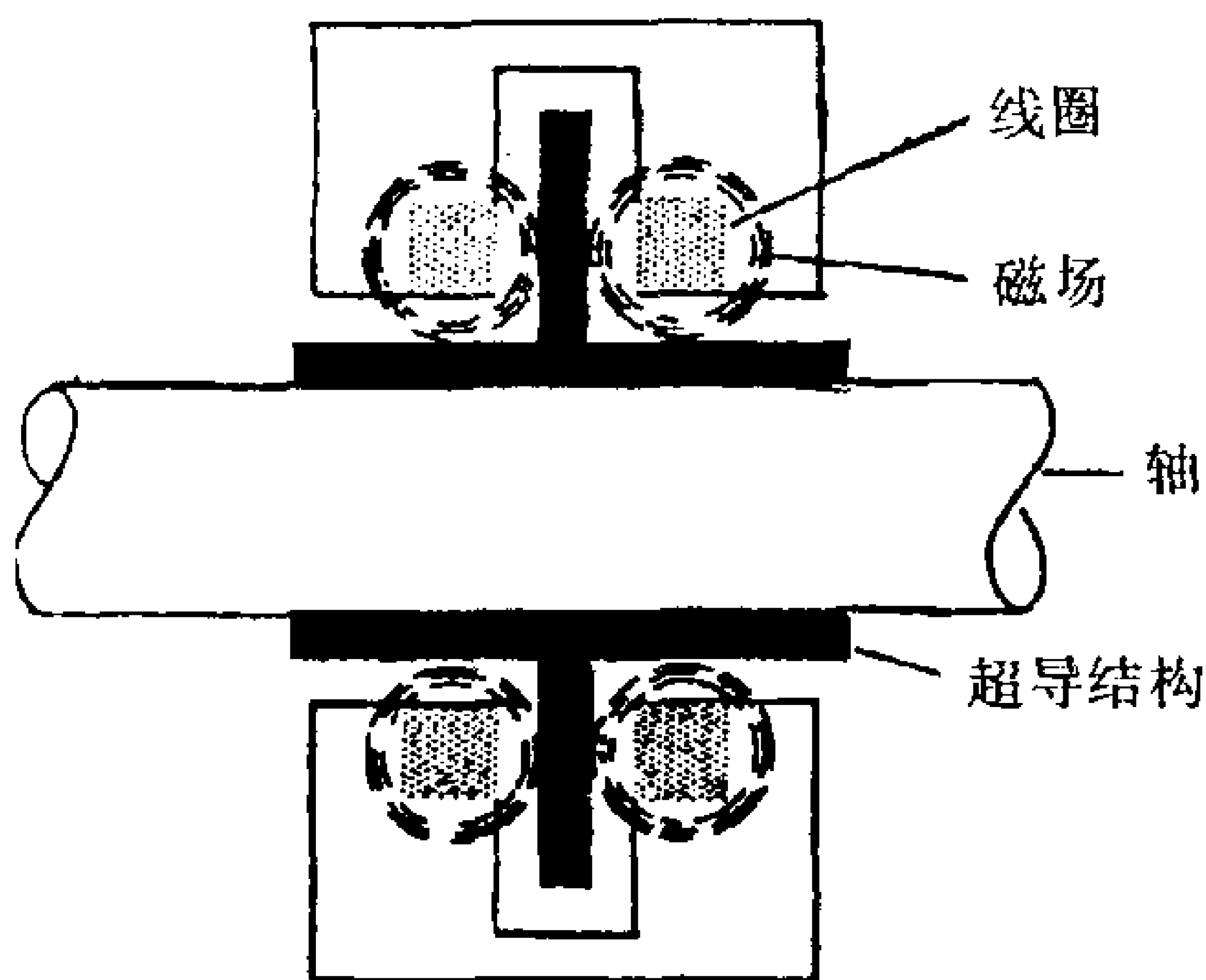
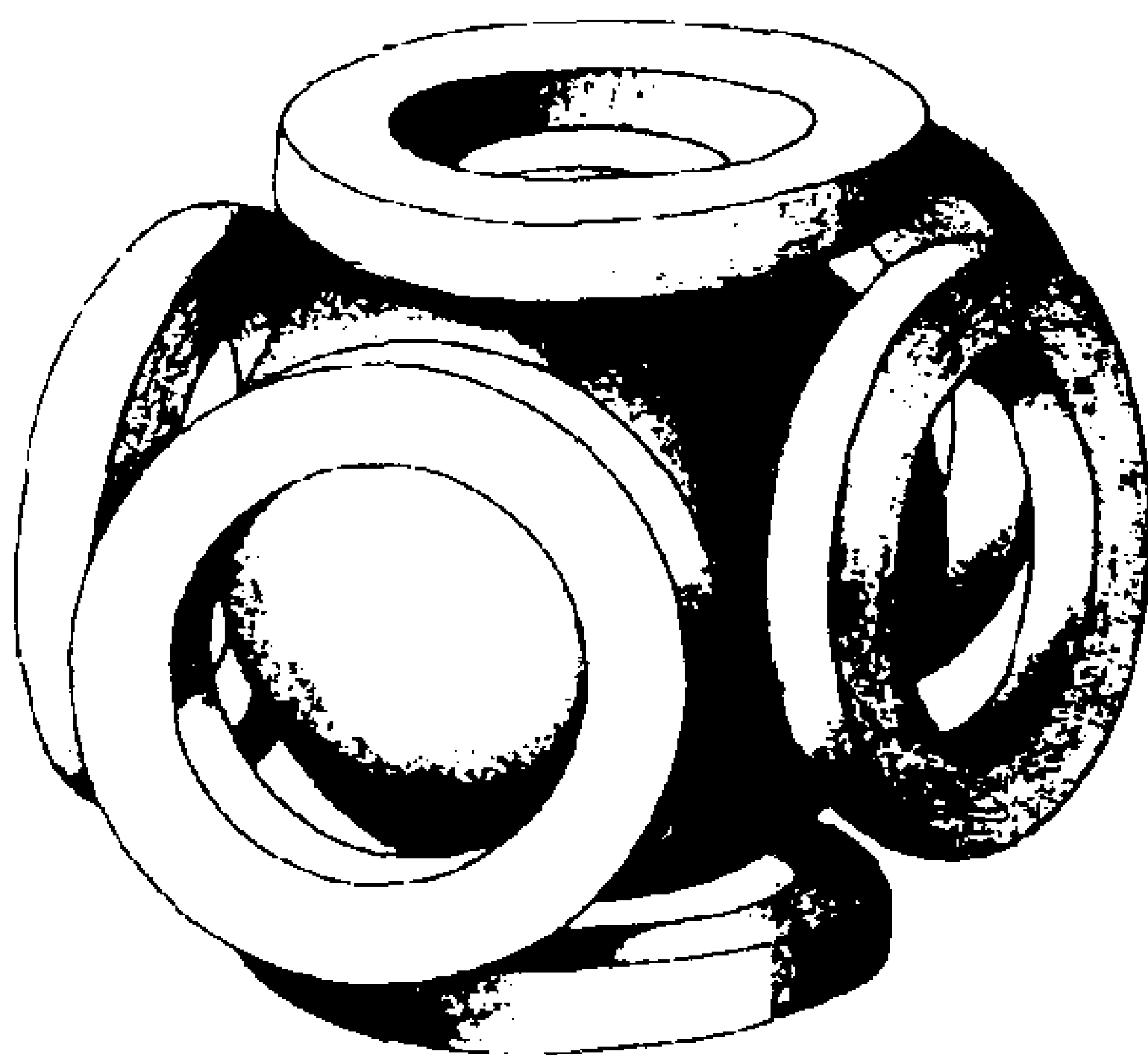


图10-14 无摩擦超导磁体轴承


图10-15 超导陀螺仪悬浮结构图

司领先开发了能够在大气中运转的超导轴承主轴. 重1.2 kg的旋转体转速为4000次/s. 旋转振动幅度为10～20μm, 运行时供给400 mL液氮能够连续工作8小时.

陀螺仪是导弹、飞船和舰船上重要的导航装置,一般陀螺仪由于存在摩擦无法达到更高精度,利用6～8个超导线圈将超导球悬浮起来(图10-15)可制成高精度陀螺仪.

利用磁悬浮制作的超导电动机,定子与转子之间不接触,只需提供激磁电力,转子就可半永久性转动,无需转子轴承,结构简单.

§10-4 超导在矿冶、环保、医学方面的应用

1. 超导磁分离装置

超导强磁场选矿大体过程是:把待选矿砂原料与一种磁性流体混合为矿浆,矿浆被注入旋转的分离机圆筒内(图10-16),圆

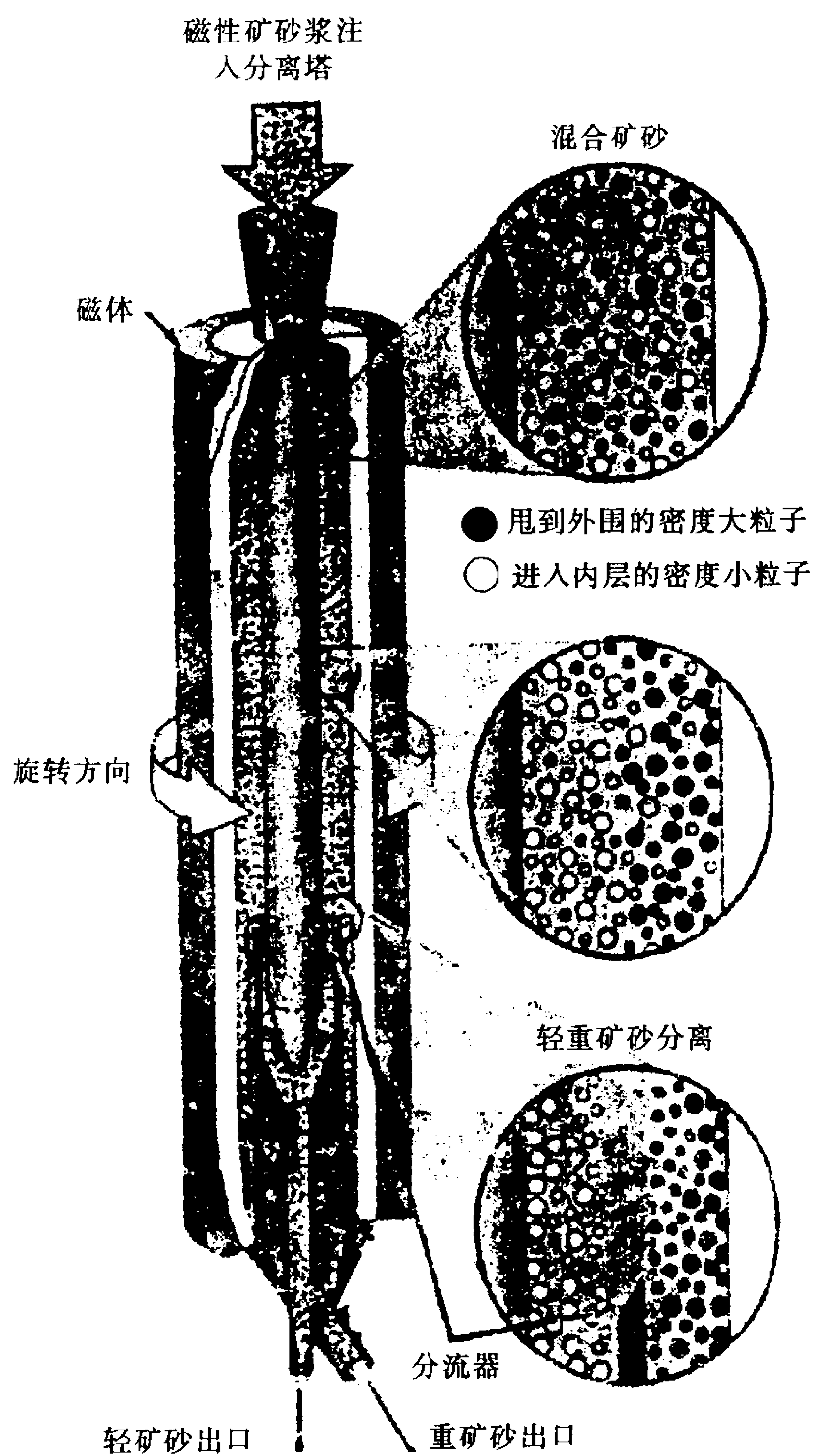


图 10-16　超导磁分离装置

筒外环绕超导电磁线圈. 强磁场将磁性液体向外拽,使重砂粒移向筒壁边缘,轻砂粒仍停留在中央. 分离机的底部有一个分离栅,把轻重矿砂粒子分送到两个不同的容器内. 以上过程再重复数次,最后依据磁性和重力不同分选出所需要的矿砂. 分离磁性矿砂(例如低品位铁矿的精选富集)时,不用旋转圆筒,强磁场就把这些磁性粒子吸向筒壁边缘送走.

利用上述方法,再使用超导磁体制作的高梯度磁分离器,可以处理废水,除去水中重金属、磷酸盐、磁性细菌病毒等,可以大规模净化河水湖水,也可以进行医药上的磁分离等等.

2. 超导磁强计和超导磁梯度计

由于SQUID是高灵敏的磁场测量仪器,医学上用它探测很弱的生物信号,例如检测人脑、心脏、肺、肝、肌肉等磁场微弱变化所传达的信息,得到脑磁图、心磁图……,用于临床诊断. 它们有可能取代心电图、脑电图而成为新一代更安全可靠更有效的诊治手段. 赫尔辛基的科学家(1979年)对视觉和听觉诱发信号作了详细研究. 罗马国家科学研究委员会固体电子学研究所的科学家(1980年)将正常人和病人的脑磁及脑电图进行了对比和系统研究.

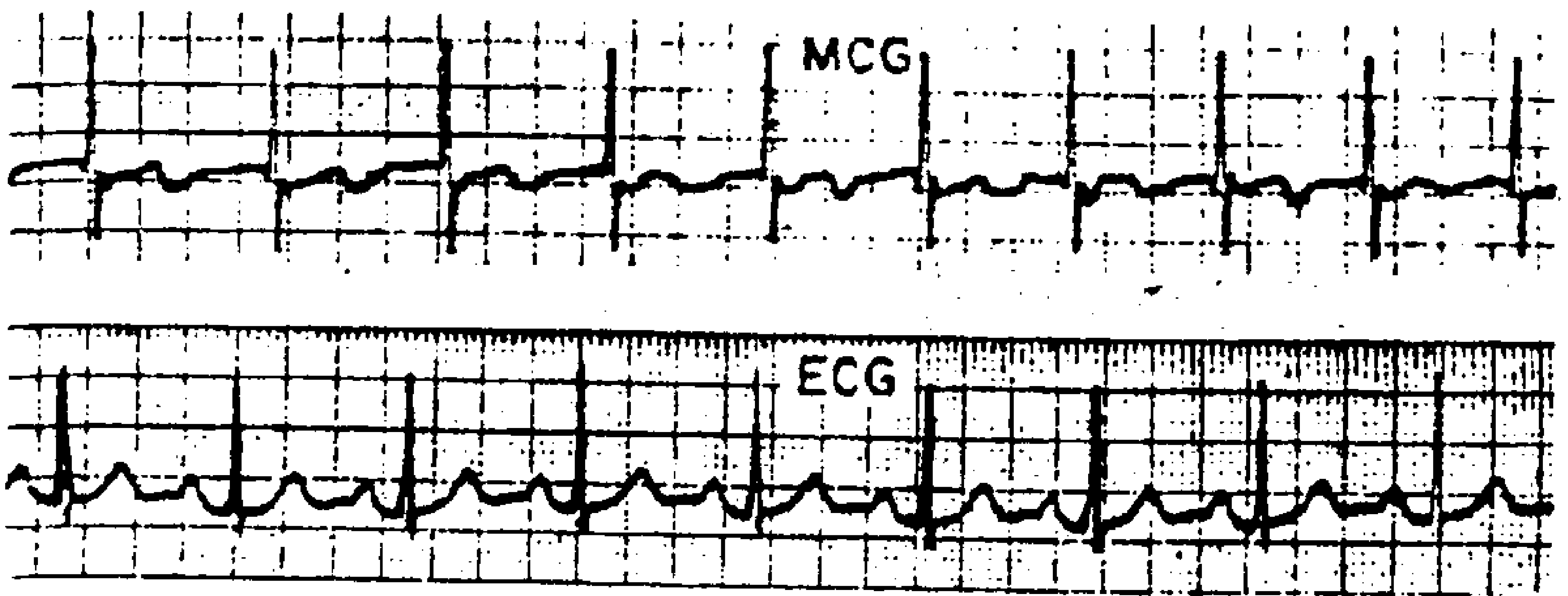


图10-17 用点接触磁强计在屏蔽室内取得的心磁图(上图)和心电图(下图)比较

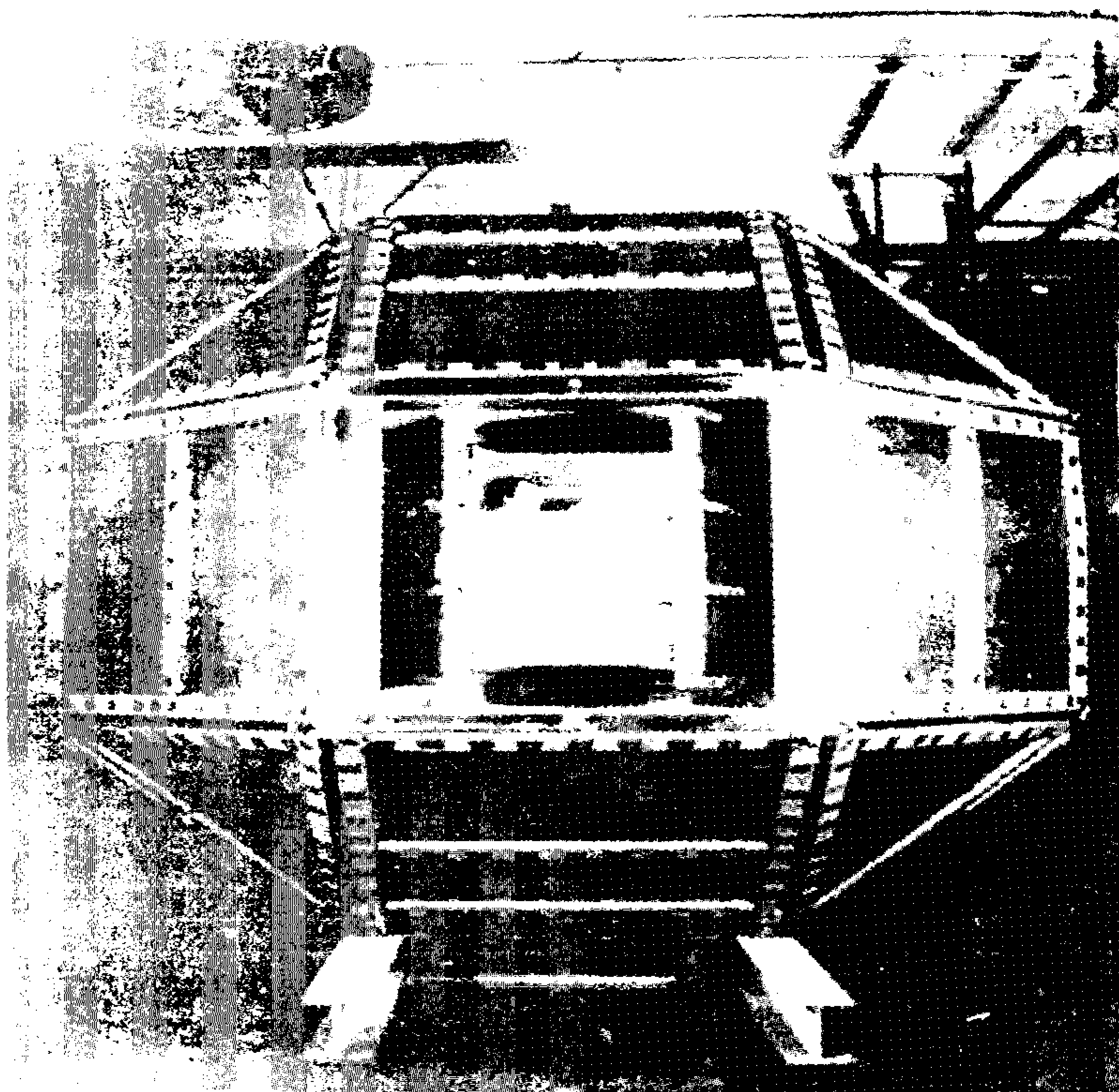


图 10-18　麻省理工学院弗朗西斯比特国家磁学实验室的屏蔽室
(取自 A. Barone 1982)

由于生物磁信号很弱，单有灵敏度不行，还必须把比它强好几个数量级的背景干扰信号去掉．因而进一步研制出超导磁梯度计．它是将两个形状和面积相同的线圈绕向相反地串在一起，故梯度计(严格说是一次梯度计，探测线圈更复杂的组合可以构成更高次的梯度计)对均匀磁场没有响应，而地磁场、电力设备、车辆等引起的磁噪声可看作均匀场或梯度均匀场，由于磁梯度计可以从强的远源场中把弱的近源场鉴别出来，所以有极高灵敏度和很强的空

间分辨能力，不需使用庞大昂贵的磁屏蔽装置，在生物磁性基础研究、大地磁场探测，寻找地热、矿藏资源方面有很好的应用前景.

3. MRI－CT 装置

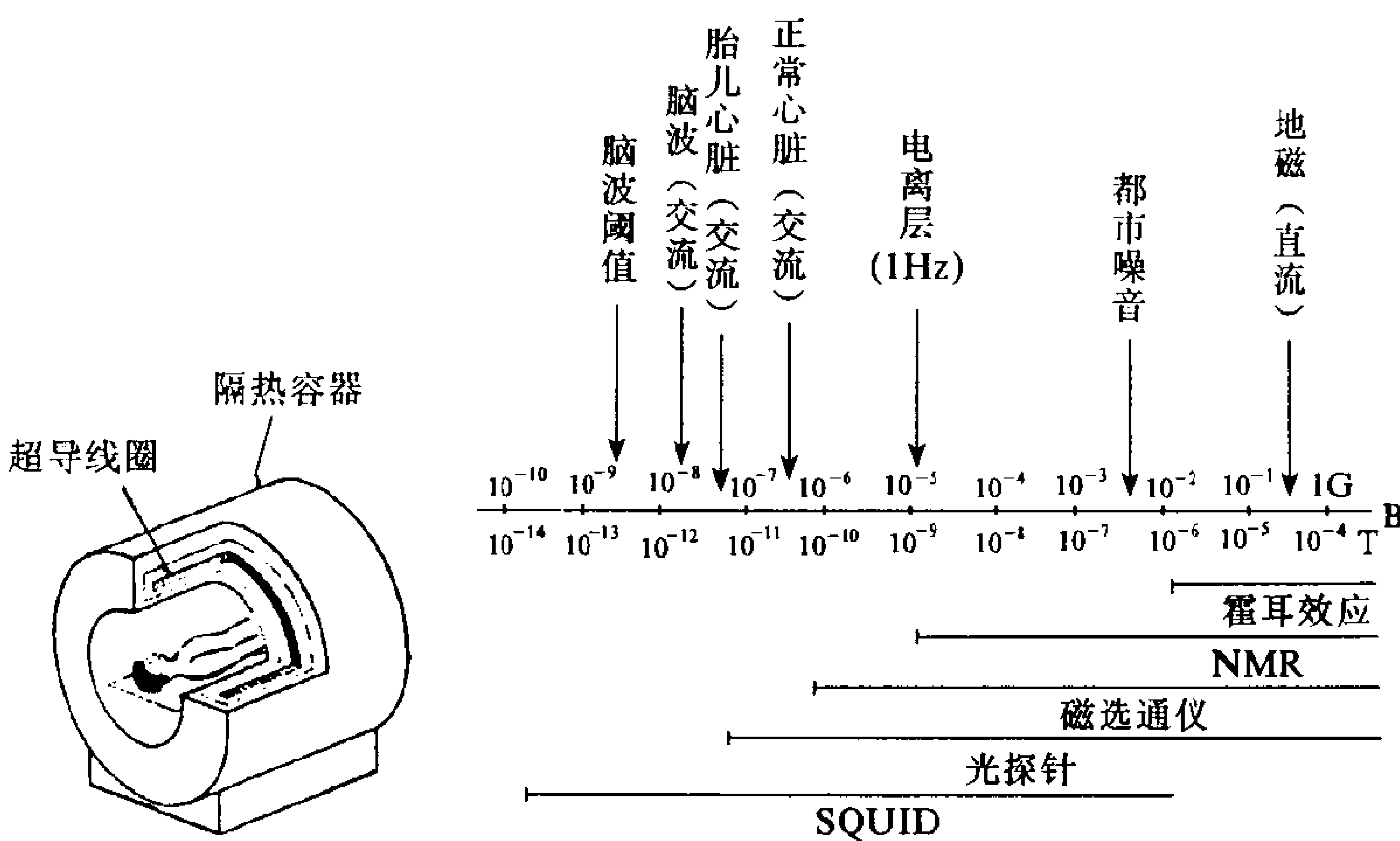


图 10-19 MRI-CT 装置

图 10-20 各种现象产生的典型磁场值及各种磁测量仪器涉及的磁场范围

MRI 是磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging)的英文缩写，它的物理学名称为核磁共振谱仪 NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy).

NMR－CT 即核磁共振断层成像仪，在很多方面类似于带电脑的断层 X 射线扫描成像仪(Computerized Axial Tomography)，英文缩写 CAT. 但 CAT 对软组织不敏感，而且使人体直接受到 X 射线的辐射伤害. MRI 则将人体置于超导电磁线圈产生的 2 T 强磁场中，人体中水或其他分子的氢核相对于磁场取向排列，输入具有数十MHz 频率的电磁波，能量脉冲使氢核处于共振状态，脉冲消失后，氢核又重新返回初始状态并释放能量，这一能量被探测

器接收并形成图象,连续改变磁场大小就能得到描绘人体组织状态的断面图. 由于超导磁体口径为1m,人体能够躺入进行空间扫描,所以可以得到人体任意部位的剖面图.

癌细胞的氢核释放能量比正常细胞慢,这一差异经计算机处理可以准确显示出癌变发生的部位. NMR-CT 还特别适宜对人的脑髓和软组织进行诊断,无需切片就可分析病变,分辨率达1.5mm. 如果血管不能显示它应有的亮度,说明血液流动较为迟缓,这意味着由于动脉硬化一类的疾患,血管通道正在变窄.

目前 NMR-CT 是唯一一件实用化的超导民用商品.

§10-5 超导在高能核实验、高能物理研究方面的应用

高能物理又称粒子物理,是研究基本粒子及其物性的一门学科. 为了认识基本粒子相互作用和相互转化规律,需要建造加速器. 在超导磁体问世之前,加速器都使用常规磁体,这些磁体排列成一个大环,粒子能量越大,轨道越不易弯曲,随着对加速器能量的要求越来越高,加速器的轨道半径也越造越大. 成百上千块电磁铁需耗费大量铁心和铜料. 而且由于铁心的磁饱和效应,磁场通常达 2T 后,就很难再提高,且耗电量急剧大增,一个大型加速器简直像一条耗电量巨大的钢铁巨龙.

为了进一步提高加速器能量,降低电耗,专家们开始采用超导磁体. 美国劳伦斯伯克利实验室建成世界第一台超导回旋加速器,直径 50 m,能量大于 800 MeV. 如果使用常规磁铁,则轨道半径将接近 1000 m.

图 10-21 是费米国家实验室的同步加速器隧道,图中所示为用于控制质子运动方向的致偏超导磁铁,该加速器建成于 1983 年,大约 4 英里(≈6.4 km)长的圆形轨道上安装有 1000 个超导磁铁.

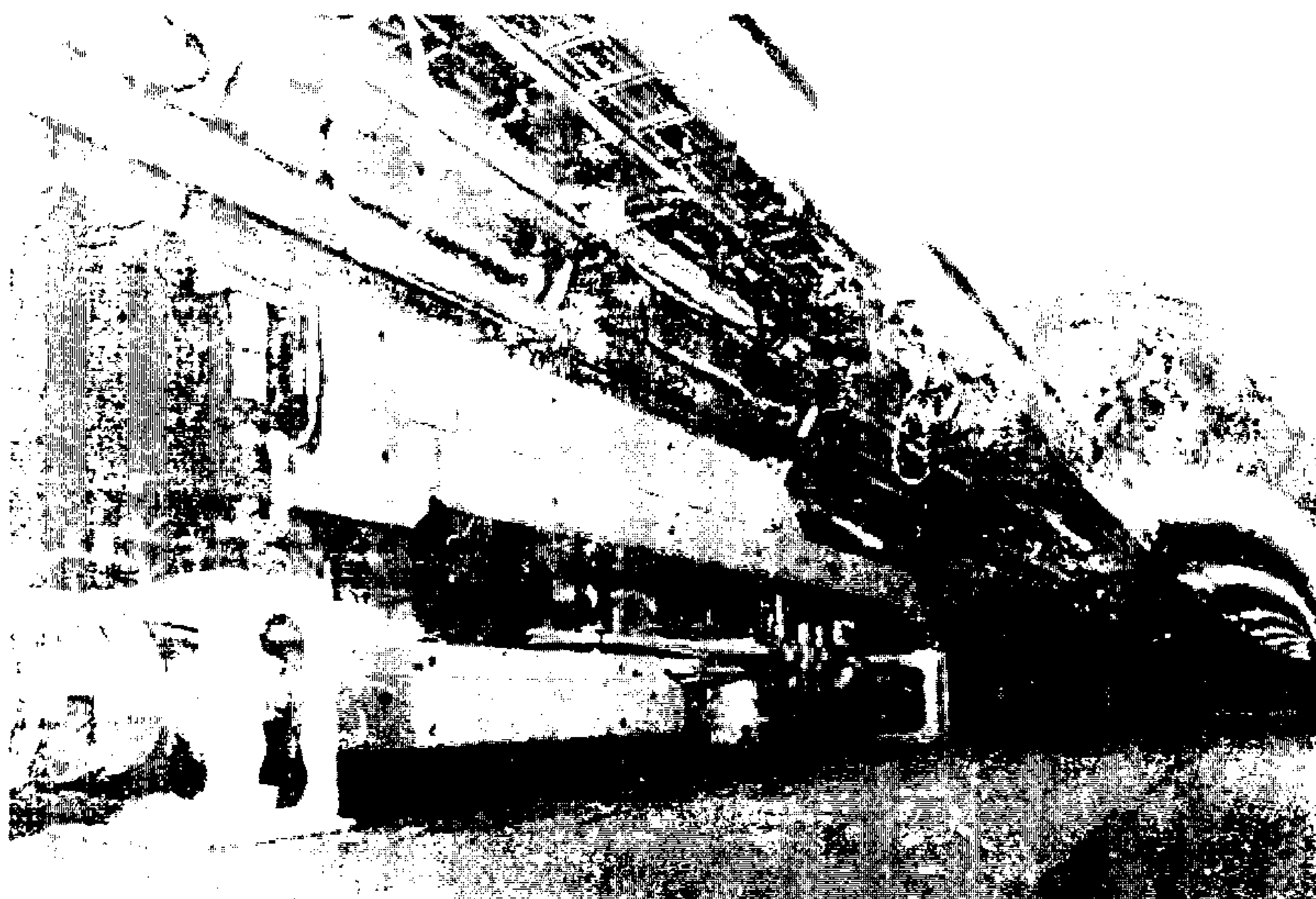


图 10-21 美费米国家实验室同步加速器隧道中的致偏超导磁铁
(取自 Vidali, Gianfranco 1993)

采用粒子对撞的方法可以降低对粒子加速能量的要求．美国政府现已签署一项建造超级超导对撞机的计划，Superconducting Super Collider 即 SSC.SSC 能量高达 20×10^{12} eV, 它的椭圆形加速器隧道装有 1 万块超导磁铁，位于地下 60 m 深处，周长 87 km，在 4.5 K 温度下磁场为 6.5 T．由于 100 多亿美元的高昂造价，SSC 建造计划曾遭激烈反对，但 1981 年 1 月里根总统仍批准了这项计划 *. 计划 4.5 K 的低温源需要功率强大的致冷机维持，耗电量仍然可观．自然可以想见，液氮温区超导体的应用使加速器的发展有一更为乐观的前景．

* 由于财政困难，美国会削减 1994 年度预算开支，已在德克萨斯州动工兴建的 SSC 被迫中途下马。

受控热核反应是从根本上解决能源危机的一种有效途径，核聚变发生的一个重要条件是高温，温度高达几千万度乃至上亿度，问题是这样高的温度下，任何容器都将不存在了，怎样把作为聚变燃料的氘氚离子约束住？通常办法是强磁场约束．采用适当形式的强磁场把等离子体约束在一定空间范围内作螺旋式运动，像个“磁笼”把等离子体悬空，不跟任何器壁接触．磁场越强约束作用越大，通常为几特[斯拉]到几十特[斯拉]．常规铜线绕制磁体本身就要消耗巨大能量，电功率大大超过反应堆自身的热功率，因此必须使用超导磁体．

受控热核反应装置有多种类型．图 10-23 为其中一种，称托卡马克型．它由一个巨大的脉冲变压器和一个环管组成．变压器的极向线圈产生 B_z 磁场(图 10-22)，使等离子体感应产生强大电流进行欧姆加热．环管上绕有超导线圈，它产生 B_ϕ 强磁场，将等离子体长时间约束住，以充分进行热核反应．

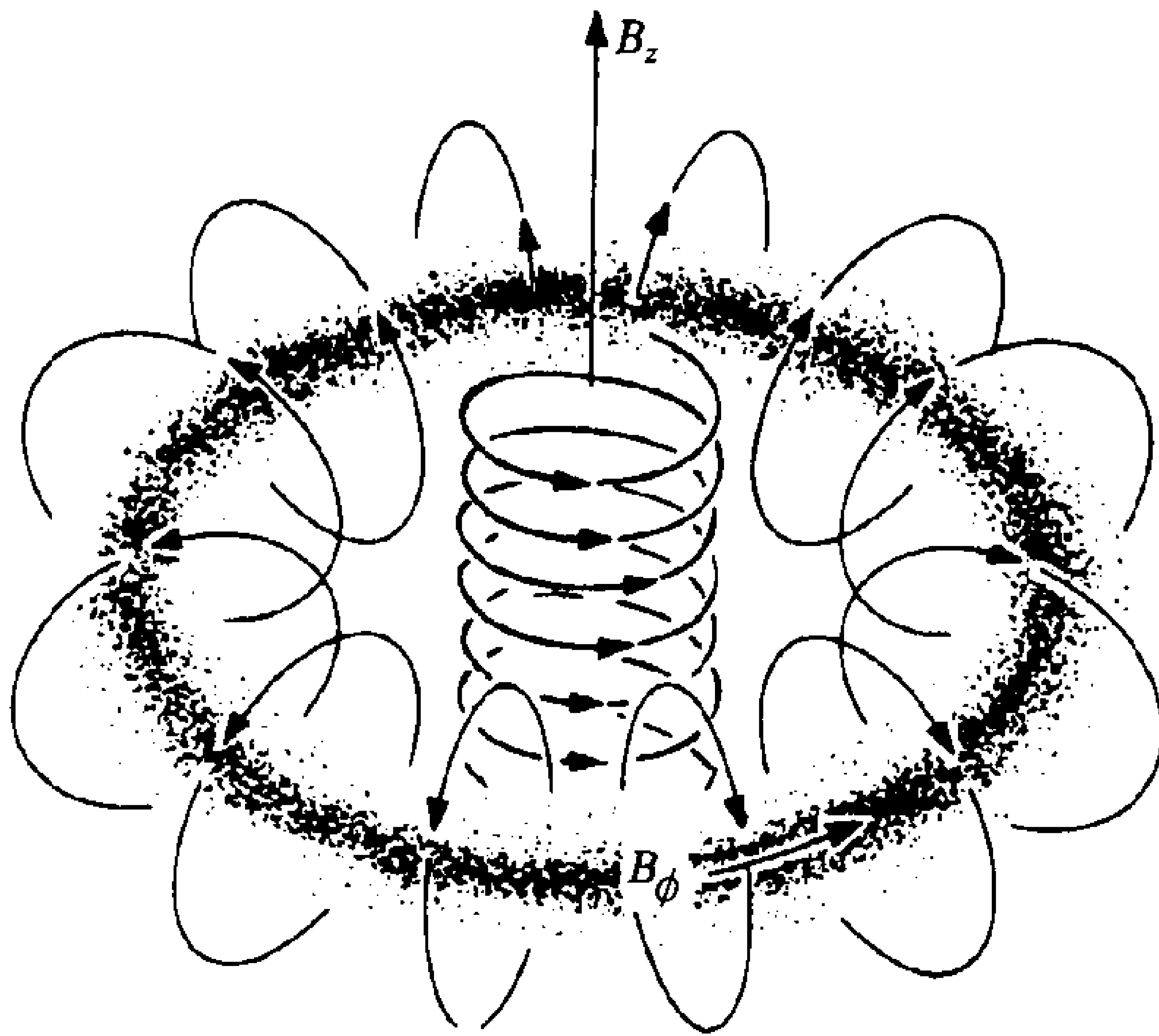


图 10-22　托卡马克型核聚变装置原理图．环管线圈产生 B_ϕ，极向线圈产生 B_z

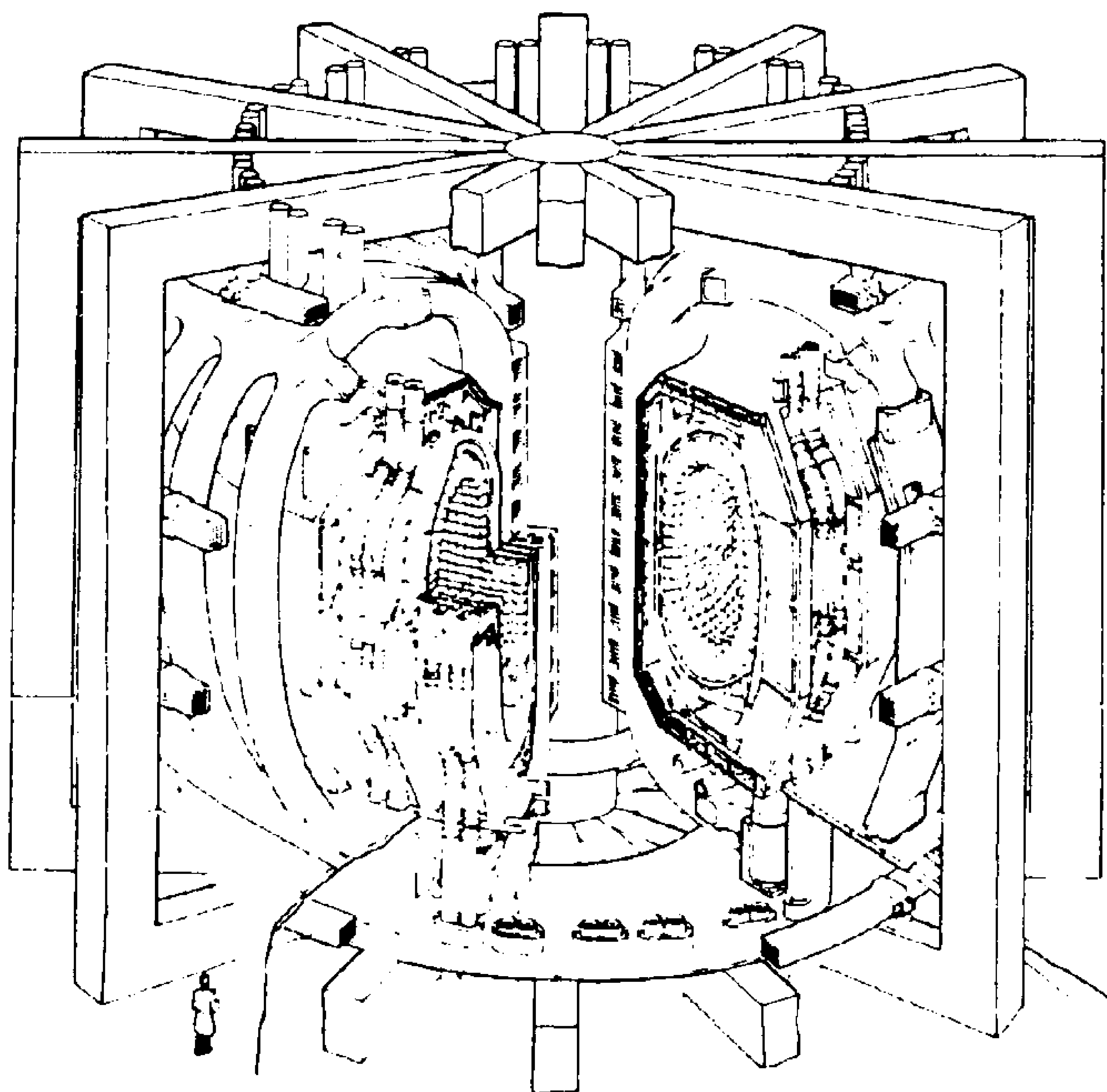


图 10-23　2500MW 托卡马克型受控热核反应装置设计图

苏联"托卡马克－15 号"首次采用 Nb_3Sn 超导磁体，高 6 m，直径 8 m，温度达 1 亿度．美加州大学劳仑斯－利物莫尔实验室已制成 600 t 大型 NbTi 磁镜核聚变试验装置，贮能约 3000 MJ.

§10-6　超导电子学

1. 超导计算机

把超导体用于计算机的构想可以说开始于 1956 年，Buck 首先利用通电线圈磁场控制超导棒的正常态相变制作成功一种电流开关，叫做冷子管，开关时间大约几十微秒．1962 年 Giaever 等

建议把超导隧道效应应用于开关元件，于是出现了隧道冷子管(1966年).

当通过约瑟夫森结的电流超过 I_c 时，如同启动数字电路 $0-V_0$ 的电压转换开关，V_0 的数量级为毫伏，而晶体管开关偏压状态是伏[特]级，功率消耗小3个数量级，而且这种转换，只需考虑约瑟夫森结电容的充放电时间($\approx 10^{-10}$s)，因此由约瑟夫森结构成的开关电路，每次翻转时间约 400×10^{-12} s(或 400 ps)，大大超过了晶体管的开关速度($\approx$4 ns). 超大规模集成电路发展使半导体电子计算机运算速度越来越高，目前已超过每秒1亿次，运算速度进一步提高受到散热困难的障碍，晶体管元件功耗大，极高的集成度使很小的体积内集结了很大的功率，目前的制冷技术还无法解决散热问题. 因此超导计算机是很具发展潜力的新一代高速低耗高性能计算机.

应用超导环内可以感应出持续电流这一特性，Matisoo(1967), Anacker(1969)提出超导存储元件的设想(图 10-24). 顺时针或

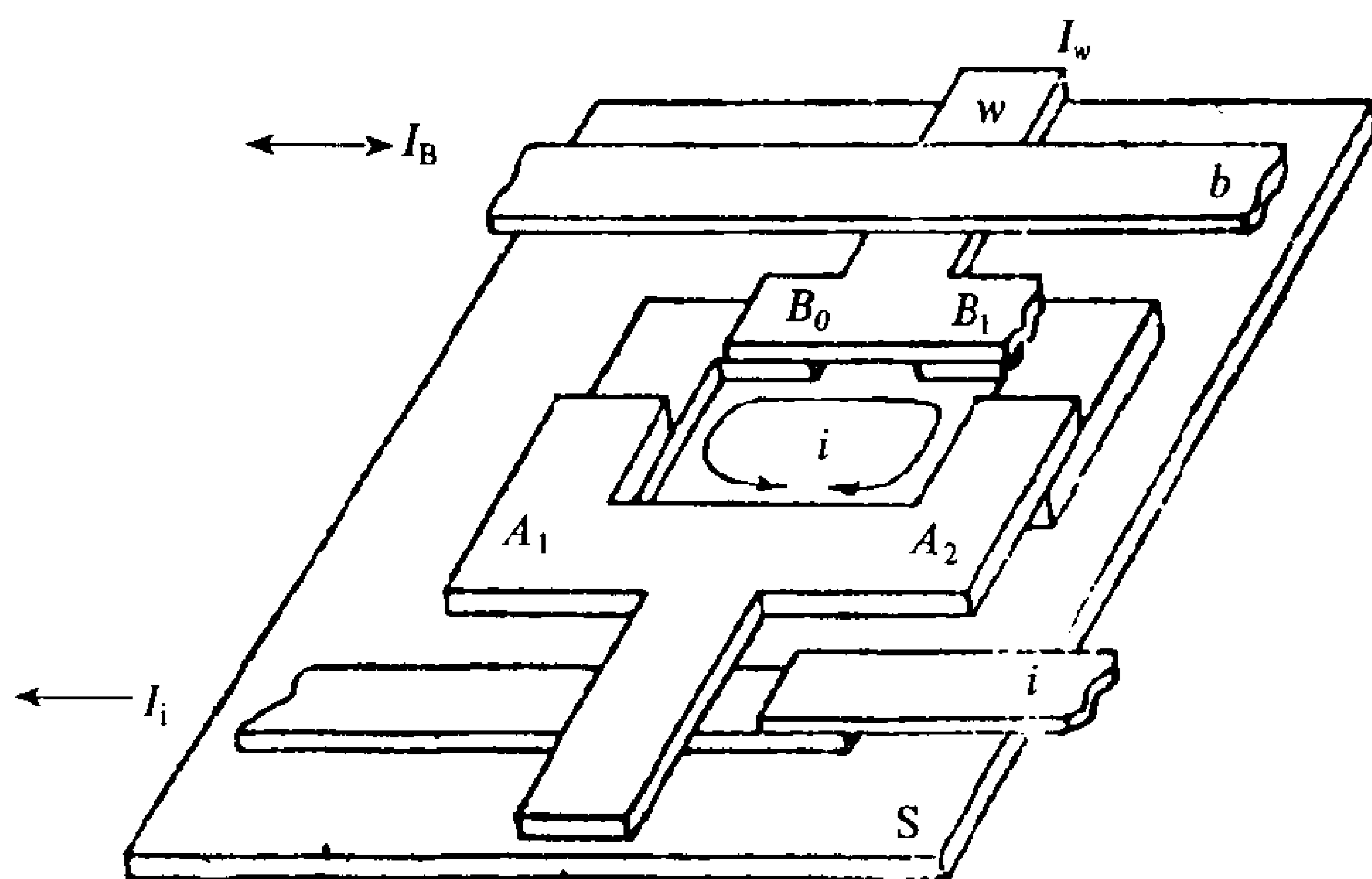


图 10-24 存储单元，它包含两个约瑟夫森隧道门(B_0 和 B_1)和一个用于非破坏读出的结(S).(引自 Anacker 1969)

逆时针超导环流代表二进制的1或0状态．利用约瑟夫森结组成各种门电路，可以实现各种逻辑和记忆电路设计．例如两条超导线同时存在控制电流时，紧靠它们的SQUID就感受到合电流磁场，相应磁通下的I_m会大于或小于结电流(由外加偏流决定)，控制SQUID有无电压输出而实现一次开关动作．图10－25表示由2048个存储单元及必要的译码器、驱动电路构成的存储器阵列，共包含4500个约瑟夫森结．

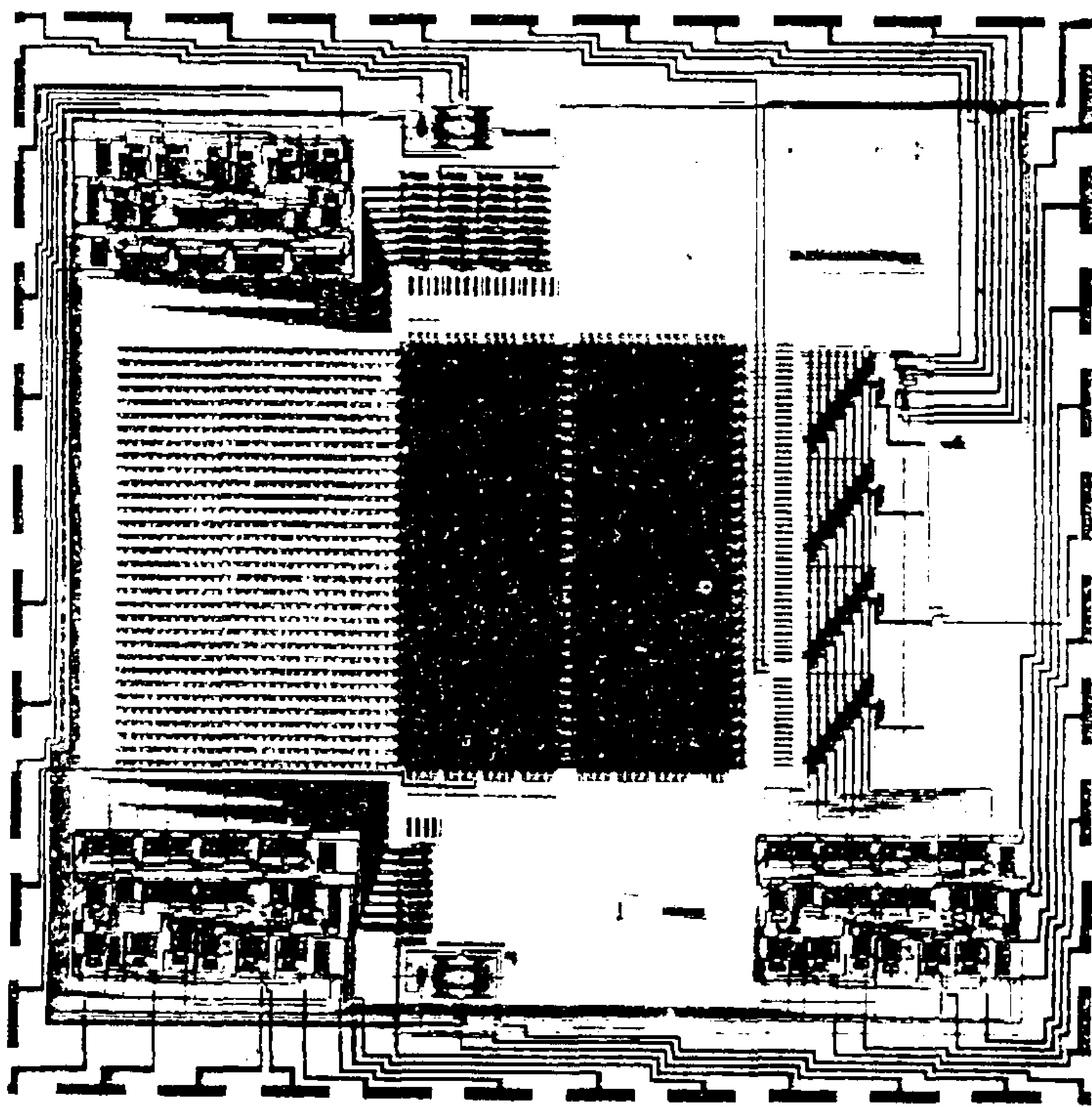


图10-25 IBM苏黎士研究实验室研制的SFQ(单磁通量子)单元存储器阵列

日本科学家一直致力于超导计算机的研制，世界上第一台约瑟夫森处理机是由富士通公司1988年制成的，它仿照美国

Am2901 四位微处理机，包含有 1841 个 MVTL 门(改进型可变阈值逻辑门)，比相应半导体微处理机速度快 10 倍，而功耗只及后者千分之儿．

图 10－26 是日本电子技术实验室 1990 年研制成功的 ETL－JCI 型 4 位约瑟夫森计算机总体方框图．表 10－3 列出该机的主要性能数据．

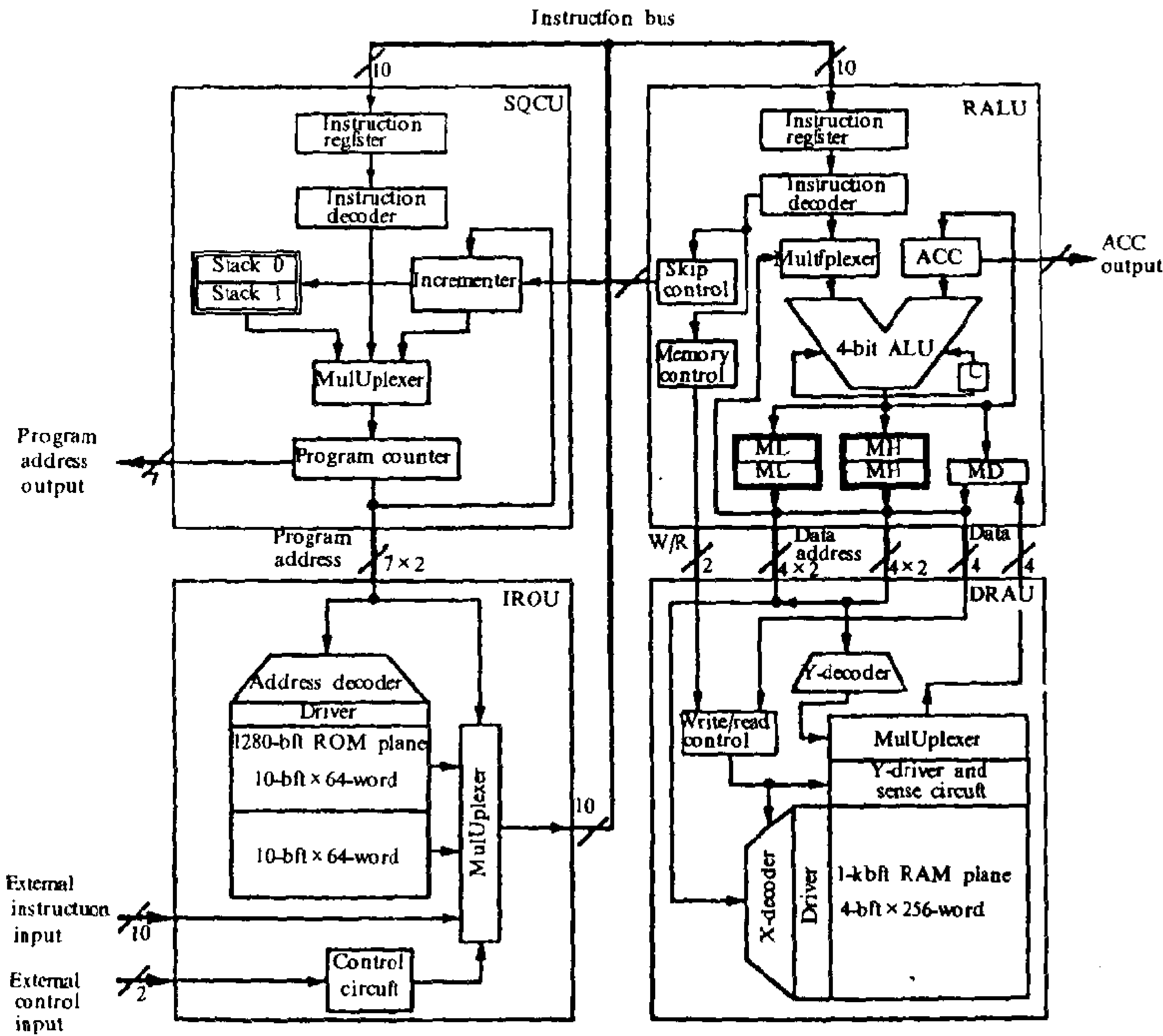


图 10-26 ETL－JCI 型约瑟夫森计算机方框图

表 10－3　ETL－JCI 型约瑟夫森计算机主要性能

体系结构	微指令系统计算机　Harvard 体系
运算器	4－bit（行波进位）
寄存器	4－bit×6　(ACC, MD, ML, ML′, MH 及 MH′) 7－bit×2（堆栈 0 和堆栈 1) 10－bit×2（指令）
指令 ROM	10－bit×128－词　7－bit　地址 2－结 SQUID 元件
数据 RAM	4－bit×256－词　8－bit 地址 可变阈值存储单元
功能	16 种运算逻辑 9 种顺序控制 2 种存储控制
逻辑门	4 约瑟夫森结逻辑门系列
数据锁存	直接耦合数据锁存
逻辑门数	3658
约瑟夫森结数	22,000

2. 辐射探测器和发生器

由于约瑟夫森结对高频电磁场十分敏感，很弱的信号就会使 $I-V$ 特性曲线发生变化，隧道结两端加电压可以辐射高频电磁波，而高频波辐照又可在结上产生电压信号，因此可以用约瑟夫森结制作性能优良的微波和亚毫米波辐射的探测器和发生器．在无线电技术中，亚毫米波段是个薄弱环节，约瑟夫森器件恰好填补了这一段空白．

约瑟夫森器件现已用于远红外辐射探测器．亚毫米以至远红外辐射源，用于毫米、亚毫米通讯，在军事上用于超导雷达、天线、谐振腔、滤波器等微波毫米波器件．高 T_c 超导材料能隙相当于传

统超导体的 5～10 倍，因此探测器的频段也将相应扩大.

3. 电压基准监督

利用微波感应台阶效应的电压－频率变换式：$V_n = n \cdot \frac{\hbar\omega_r}{2e}$，可以用 V_n 作为电压基准监视国家的电动势基准. 这已得到国际公认. 过去，为了解决各国电压单位统一和恒定的问题，国家计量局的标准电池每隔三年要拿到巴黎国际权度局去校定，1973 年正式取消作为电动势基准的国际化学电池，由各国利用约瑟夫森效应自行监督. 用普通标准电池作电压基准有许多缺点和不便，例如恒温、防震、老化、漂移等问题. 而 V_n 作为基准不仅可以避免这些问题，而且由于 n 是自然数，$\hbar/2e$ 是基本常数的比值，ω_r 是微波频率，频率测量精度已达 10^{-9}，所以用 V_n 作电压基础，精度可达 10^{-8} V，而使用精度一般不超过 10^{-6}V.

4. 超导重力仪

用水平放置的一对线圈，将中空超导球体静态悬浮，如果重力发生微小的变化，球就要偏离平衡，引起磁场分布发生变化，虽然变化很小，但 SQUID 完全可以检测出来，利用这一效应可以预报地震，探测重力波等等.

5. 噪声温度计

噪声温度计是用一个电阻 R_0 与一个约瑟夫森结 J 并联构成的一个闭环，在电阻两端加一个电压偏置 V_0. 故结中产生一个 v_J 的高频信号，在一定温度 T 下，R_0 两端总电压 $V = V_0 + V_{ns}$. 噪声电压 V_n 加到结两端，使辐射频率 v_0 产生一个线宽. 这个线宽与温度成正比：$\Delta v = 4\pi k_B T R_0/\phi_0^2$，（$\phi_0$ 为磁通量子）从而得到温标. 这种温度计已测到低于20 mK 的低温.

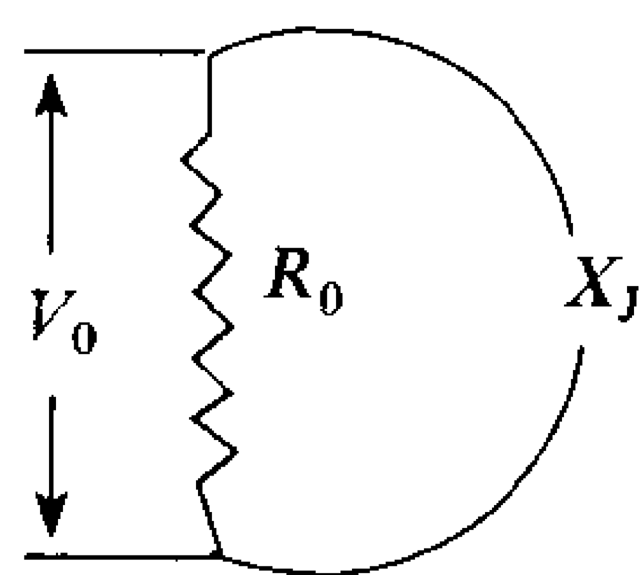


图 10-27

6. 测微检流计和电压计

SQUID 现已成为最高灵敏度的磁通测量仪. 如果将弱电流或弱电压通过适当的信号变换产生弱磁信号,则 SQUID 就变为极灵敏的电流计或伏特计. 电流分辨率达 $10^{-8}\sim10^{-9}$ A, 电压分辨率高达 $10^{-16}\sim10^{-17}$ V, 这样高的分辨率是其他任何测试仪器都无法实现的.

7. 磁屏蔽

利用迈斯纳效应, 可做一个超导腔体,使腔中心部分形成"零磁"状态,以进行高精度的电磁实验. 用于人体成像的大型屏蔽筒,直径650 mm,长2000 mm,已在日本研制成功. 小尺寸屏蔽材料(300 mm×300 mm)已商品化,可用于生物弱磁测量及精密物性研究. 1990 年 12 月日本三井矿业和住友重机联合研制的 Bi 系高温超导材料屏蔽筒直径 150 mm, 高 320 mm.

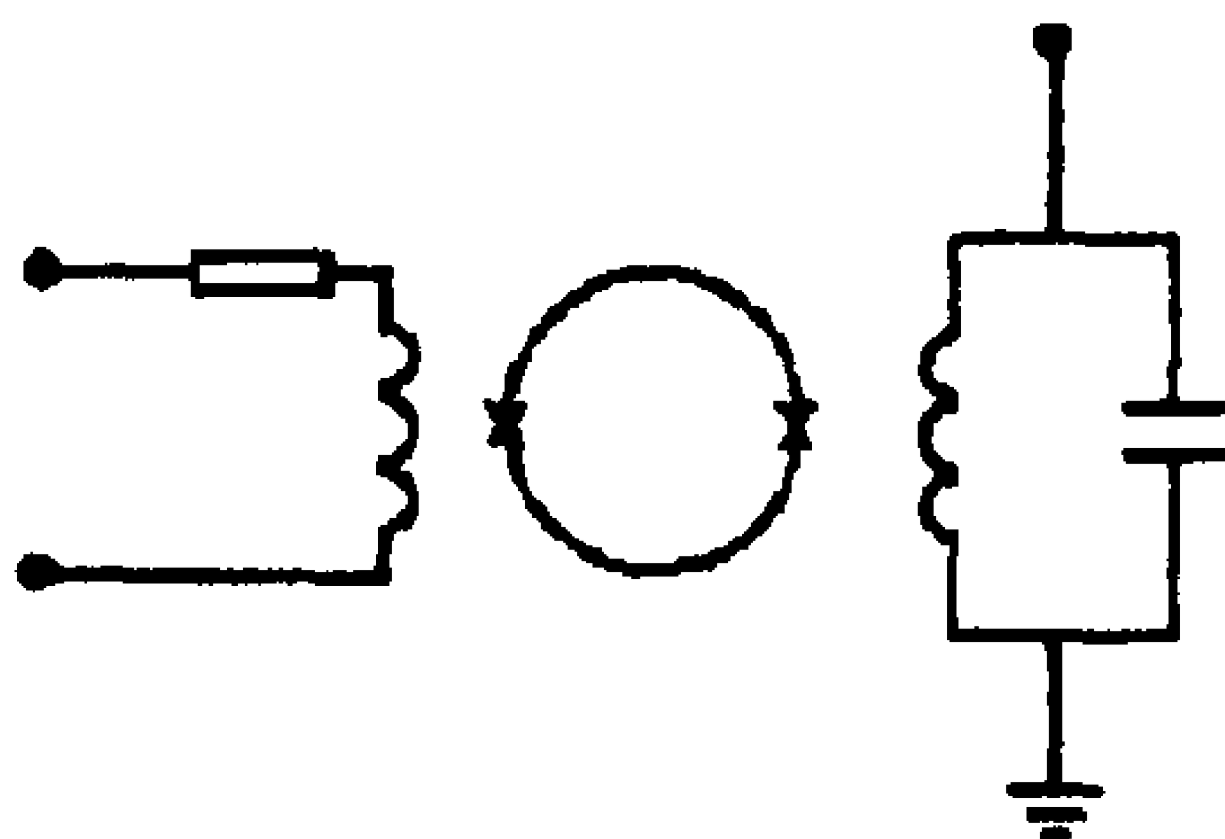


图 10-28 电流计和电压计原理图

主要参考书目

1. 章立源、张金龙、崔广霁:《超导物理》, 北京,电子工业出版社,1987.

2. 吴杭生、管惟炎:《超导电性》, 北京,科学出版社,1979.

3. 罗斯 - 莫尼斯著,章立源等译:《超导电性导论》,北京,人民教育出版社, 1981.

4. 米克秒:《超导电性及其应用》, 北京,科学出版社,1980.

5. 李正中:《固体理论》,北京,高等教育出版社,1985.

6. 卡拉威著,王以铭、杨顺华译:《固体量子理论》,北京,科学出版社,1984.

7. 廷哈姆著,邵惠民等译:《超导电性导论》,北京,科学出版社,1985.

8. 杜塞尔著,俞知恩译:《超导器件与电路原理》,北京,科学技术文献出版社,1986.

9. 王淦昌主编,陈式刚等著:《高温超导研究》,成都,四川教育出版社,1991.

10. 张其瑞主编:《高温超导电性》,杭州,浙江大学出版社,1992.

11. 冯端、金国钧:《凝聚态物理学新论》,上海,上海科学技术出版社,1992.

12. 张裕恒、李玉芝:《超导物理》,合肥,中国科学技术大学出版社,1991.

13. 阎守胜、陆果:《低温物理实验的原理与方法》,北京,科学出版社,1985.

14. 甘子钊、韩汝珊:《氧化物超导材料物性专题报告文集》,北京,北京大学出版社,1988.

15. 焦正宽:《超导电技术及其应用》,国防工业出版社,1975.

16. 巴罗巴著,崔广霁、孟小凡译:《约瑟夫森效应及其应用》,北京,中国计量出版社,1988.

17. J.M.Ziman, *Principles of The Theory of Solids*, Cambridge, Univ. Pr. , 1972.

18. P. Orlando, *Foundation of Applied Superconductivity*, Addison－Wesley Pub. co. , 1991.

19. G. Rickayzen, *Theory of Superconductivity*, New York, Interscience, 1965.

20. Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*,

New York, Benjamin,1966.

21. Jonathan L. Mayo, *Superconductivity* Tab. Books Inc. 1988.

22. Michel Cyrot, Davor Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High T_c Materials*, Singapore: World Scientific, 1992.

23. JJAP *Letters*, Vol 26, No. 5, 1987.

24. Wilson, *Superconducting magnets*, Oxford Clarendon Pr., 1983.

25. David R. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, Bristol Adam. Hilger Ltd., 1986.

26. G. Baskaran. Yu Lu, edit., *Strongly Correlated electron Systems*, Singapore: World Scientific, 1991.

27. Kosmas Prassides, *Physics World*, April, 1992.

28. F. Hebard, *Physics today*, November, 1992.

29. Hiroshi Nakagawa, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 1(1991), No. 1.

30. A. Schilling, *Nature*, Vol. 363 (1993), No. 6.

31. Vernon L. Newhouse, *Applied Superconductivity*, New York, Academic pr., 1975.

32. Per Fridtjof Dahl, *Superconductivity*, New York, American Institute of Physics, 1992.

33. 田中靖三:《超電導とその應用》, 东京产业图书, 1986.

34. 北田正弘:《未來むひらく超電導》, 东京共立出版, 1988.

35. 佐佐木祥介:《超流動超伝導つて何だろう》, 东京タッセモント社, 1988.

36. T. Takami, *Jpn. J. Appl. Phys.*,32(1993) L583.

37. C Heiden, *Springer Series in Solid - State Sciences*,

Vol. 113. Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, 1993.

38. 全国超导薄膜和超导电子学学术论文集,南京,南京大学出版社,1994.

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝超导物理基础
作者＝伍勇　　韩汝珊
页数＝２９３
ＳＳ号＝４１００７２４０７
出版日期＝１９９７年2月第１版